

Method of oxidizing a substrate in the presence of nitride and oxynitride films

Patent number: JP2002528892T

Publication date: 2002-09-03

Inventor:

Applicant:

Classification:

- international: H01L21/316; H01L21/31

- european:

Application number: JP20000577706T 19991019

Priority number(s): US19980175144 19981019; WO1999US24496
19991019

Also published as:



WO0024049 (A1)

WO0024049 (A1)

EP1127371 (A1)

EP1127371 (A1)

US6114258 (A1)

Abstract not available for JP2002528892T

Abstract of corresponding document: **US6114258**

A system and method of forming an oxide in the presence of a nitrogen-containing material. A substrate having a nitrogen-containing material on a surface is placed in a reaction chamber. An oxygen-containing gas, or an oxygen-containing gas and a hydrogen-containing gas are provided to the chamber and reacted in the chamber. The reactive gases are used to oxidize the surface of the substrate and displace the nitrogen-containing material from the interface.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2002-528892
(P2002-528892A)

(43) 公表日 平成14年9月3日(2002.9.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマート* (参考)
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	S 5 F 0 4 5
21/31		21/31	E 5 F 0 5 8

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 52 頁)

(21) 出願番号 特願2000-577706(P2000-577706)
(86) (22) 出願日 平成11年10月19日(1999. 10. 19)
(85) 翻訳文提出日 平成13年4月19日(2001. 4. 19)
(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 9 / 2 4 4 9 6
(87) 国際公開番号 W O 0 0 / 2 4 0 4 9
(87) 国際公開日 平成12年4月27日(2000. 4. 27)
(31) 優先権主張番号 0 9 / 1 7 5 , 1 4 4
(32) 優先日 平成10年10月19日(1998. 10. 19)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)
(81) 指定国 E P (A T , B E , C H , C Y ,
D E , D K , E S , F I , F R , G B , G R , I E , I
T , L U , M C , N L , P T , S E) , J P , K R

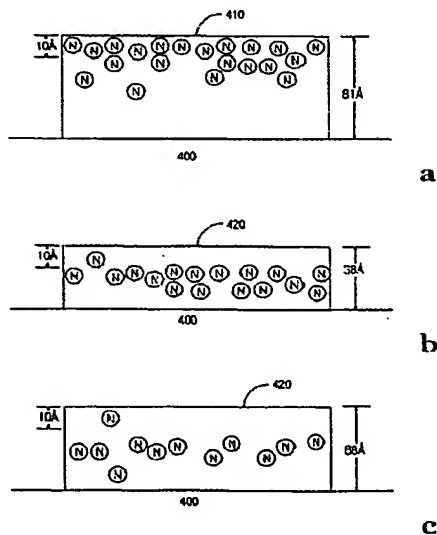
(71) 出願人 アプライド マテリアルズ インコーポレ
イテッド
アメリカ合衆国 カリフォルニア州
95052 サンタ クララ ビーオーボック
ス 450エイ
(72) 発明者 ミナー ゲイリー イー
アメリカ合衆国 カリフォルニア州
94560 ニュワーク セヴァーン プレー
ス 4959
(74) 代理人 弁理士 中村 稔 (外9名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化物及び酸窒化物膜の存在下で基板を酸化する方法

(57) 【要約】

窒素含有物質の存在下で酸化物を形成するシステム及び方法を提供する。反応チャンパー内に、窒素含有物質を表面上に有する基板を配置する。酸素含有ガス、又は酸素含有ガス及び水素含有ガスを、チャンパーに導入し、反応させる。反応ガスを使用して基板表面を酸化し、窒素含有物質を界面から除去する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒素含有物質の存在下で酸化物を形成する方法であって、以下の工程を含んでなる方法：

チャンバー内に、窒素含有物質を表面上に有する基板を配置する工程；

前記チャンバー中に、酸素含有ガスを導入する工程；

前記チャンバーの第1位置に、水素含有ガスを導入する工程；及び

前記チャンバー内の前記基板の表面に隣接し、かつ前記第1位置とは別の位置で、前記酸素含有ガスと前記水素含有ガスとの反応が開始するのに十分な温度に、前記基板を加熱する工程。

【請求項2】 前記基板を加熱する工程が、前記基板を1050℃の温度に加熱することを含む請求項1に記載の方法。

【請求項3】 水素含有ガスを供給する工程が、全ガス濃度の50パーセントまでの量を供給することを含む請求項1に記載の方法。

【請求項4】 前記水素含有ガスが、水素(H_2)である請求項3に記載の方法。

【請求項5】 前記酸素含有ガスが、酸素(O_2)である請求項1に記載の方法。

【請求項6】 前記窒素含有物質が、窒化ケイ素及び酸窒化ケイ素のうちの1つである請求項1に記載の方法。

【請求項7】 「前記表面を酸化する工程が、前記基板の表面に酸化物を形成することを含み、かつ」前記チャンバー内の反応条件が、前記酸化物と前記基板との界面における窒素の量が0.5パーセント又はそれ未満となるものである請求項1に記載の方法。

【請求項8】 以下の工程を含んでなる基板を酸化する方法：

チャンバー内に、窒化物膜を表面上に有する基板を配置する工程；

前記チャンバー中に、酸素含有ガスを導入する工程；

前記チャンバー中に、水素含有ガスを導入する工程であって、この水素含有ガスが、前記酸素含有ガスと反応せずに前記チャンバーに入る条件下で導入する工程；及び

前記窒素含有物質と前記基板との間に酸化物を配置する条件下で、前記基板付近の前記水素含有ガスと前記酸素含有ガスとの反応が開始するのに十分な温度に、前記基板を加熱する工程。

【請求項9】 前記基板を加熱する工程が、前記基板を1050℃の温度に加熱することを含む請求項8に記載の方法。

【請求項10】 水素含有ガスを供給する工程が、全ガス濃度の50パーセントまでの量を供給することを含む請求項8に記載の方法。

【請求項11】 前記水素含有ガスが、水素(H_2)である請求項10に記載の方法。

【請求項12】 前記酸素含有ガスが、酸素(O_2)である請求項8に記載の方法。

【請求項13】 前記窒化物膜が、窒化ケイ素膜及び酸窒化ケイ素膜のうちの1つである請求項8に記載の方法。

【請求項14】 前記反応が、前記酸化物と前記基板との間の界面における窒素の量が0.5パーセント又はそれ未満となるものである請求項9に記載の方法。

【請求項15】 窒素含有物質の存在下で酸化物を形成する方法であって、以下の工程を含んでなる方法：

チャンバー内に、窒素含有物質を表面上に有する基板を配置する工程；

前記基板の表面付近の前記チャンバー内に導入される酸素含有ガスの一部分と水素含有ガスの一部分とを、前記窒素含有物質と前記基板との間に酸化物を配置する条件下で反応させる工程。

【請求項16】 さらに、前記酸素含有ガスと前記水素含有ガスとの反応が開始するのに十分な温度に、前記基板を加熱する工程を含む請求項15に記載の方法。

【請求項17】 前記基板を加熱する工程が、前記基板を1050℃の温度に加熱することを含む請求項15に記載の方法。

【請求項18】 前記水素含有ガスが、全ガス濃度の50パーセントまでの量を占める請求項15に記載の方法。

【請求項19】 前記反応が、前記酸化物の配置に続く前記基板の表面における窒素の量が0.5パーセント又はそれ未満ものである請求項15に記載の方法。

【請求項20】 窒素含有物質の存在下で酸化物層を成長させる方法であって、以下の工程を含んでなる方法：

急速熱処理装置内に、シリコンウェーハであって、該ウェーハの表面上に窒素含有物質を有するシリコンウェーハを配置する工程；

前記チャンバー中に、酸素含有ガスを供給する工程；

前記チャンバーの第1位置に、水素含有ガスを導入する工程；及び

前記チャンバー内で、前記ウェーハに隣接し、かつ前記第1位置とは別の、前記酸素含有ガスと前記水素含有ガスとの反応を開始して、前記窒素含有物質と前記ウェーハとの間に酸化物を配置するのに十分な温度に、前記ウェーハを加熱する工程。

【請求項21】 前記基板を加熱する工程が、前記ウェーハを1050℃の温度に加熱することを含む請求項20に記載の方法。

【請求項22】 水素含有ガスを供給する工程が、全ガス濃度の50パーセントまでの量を供給することを含む請求項20に記載の方法。

【請求項23】 前記反応が、前記酸化物と前記ウェーハとの界面における窒素の量が0.5パーセント又はそれ未満であるような請求項20に記載の方法。

【請求項24】 前記酸素含有ガスと前記水素含有ガスの合計分圧が、前記酸素含有ガスを反応させる前の大気圧より低い、請求項23に記載の方法。

【請求項25】 窒素含有物質の存在下で酸化物を形成する方法であって、以下の工程を含む方法：

チャンバー内に、窒素含有物質を表面上に有する基板を配置する工程；

前記チャンバー中に、酸素含有ガスを供給する工程；

前記基板を、前記酸素含有ガスと前記基板との反応が開始するのに十分な温度に加熱する工程；及び

前記基板の表面を酸化する工程。

【請求項26】 前記酸素含有ガスが、亜酸化窒素(N_2O)である請求項2

5に記載の方法。

【請求項27】 前記基板を加熱する工程が、前記基板を1050℃の温度に加熱することを含む請求項26に記載の方法。

【請求項28】 前記窒素含有物質が、窒化ケイ素及び酸窒化ケイ素のうちの1つである請求項25に記載の方法。

【請求項29】 以下の工程を含む基板を酸化する方法：

チャンバー内に、窒化物膜を表面上に有する基板を配置する工程；

前記チャンバー中に、酸素含有ガスを供給する工程；

前記基板を、前記窒素含有ガスと前記基板との反応が開始するのに十分な温度に加熱する工程；及び

前記基板の表面を酸化する工程。

【請求項30】 前記基板を加熱する工程が、前記基板を1050℃の温度に加熱することを含む請求項29に記載の方法。

【請求項31】 前記酸素含有ガスが、亜酸化窒素(N_2O)である請求項29に記載の方法。

【請求項32】 前記窒化物膜が、窒化ケイ素膜及び酸窒化ケイ素膜のうちの1つである請求項29に記載の方法。

【請求項33】 基板上に酸化物を生成するシステムであって、以下を含むシステム：

加工用基板を収容するように構成されたチャンバー；

該チャンバーに連結された酸素含有ガス源；

前記チャンバーに連結された水素含有ガス源；

前記酸素含有ガス源からの酸素含有ガス及び前記水素含有ガス源からの水素含有ガスの前記チャンバーへの導入を制御するように構成されたシステムコントローラ；及び

前記コントローラに連結されたメモリであって、前記システムの操作を指示するためにその中に具体化されたコンピュータ読取り可能プログラムを有するコンピュータ読取り可能媒体を含んでなるメモリであって、前記コンピュータ読取り可能プログラムが以下を含んでなるメモリ：

基板の表面上に窒素含有物質の存在下、前記酸素含有ガス源及び前記水素含有ガス源を制御して前記酸素含有ガス及び前記水素含有ガスを導入し、前記基板の表面を酸化するための命令。

【請求項34】 前記酸素含有ガス源及び前記水素含有ガス源が、通常のマニホールドを介して前記チャンバーに連結されている、請求項33に記載のシステム。

【請求項35】 前記チャンバーが、加熱エレメント及び温度センサを含み、前記システムコントローラが、さらに前記加熱エレメントを制御するように適合され、

前記コンピュータ読取り可能プログラムが、さらに前記基板の温度を制御して、前記酸素含有ガスと前記水素含有ガスとの反応を開始するための命令を含む、請求項33に記載のシステム。

【請求項36】 前記システムコントローラが、全ガス濃度の50パーセントまでの量の水素含有ガスの導入を制御するように構成されている、請求項33に記載のシステム。

【請求項37】 基板上に酸化物を生成するシステムであって、以下を含むシステム：

加工用基板を収容するように構成されたチャンバー；

このチャンバーに連結された亜酸化窒素の酸素含有ガス源；

酸素含有ガス亜酸化窒素から前記チャンバー中への導入を制御するように構成されたシステムコントローラ；及び

前記コントローラに連結されたメモリであって、前記システムの操作を指示するためにその中に具体化されたコンピュータ読取り可能プログラムを有するコンピュータ読取り可能媒体を含んでなるメモリであって、前記コンピュータ読取り可能プログラムが以下を含んでなるメモリ：

基板の表面上に窒素含有物質の存在下、前記酸素含有ガスを前記チャンバー中に導入して、前記基板の表面を酸化するためのガスデリバリーシステムを制御するための命令。

【請求項38】 実行時に、窒素含有物質の存在下で酸化物を形成する方法

であって、以下の工程を含む方法を遂行するためのデジタルプロセッシングシステムをもたらし実行可能なコンピュータプログラム命令を含むコンピュータ読取り可能記録媒体：

基板を収容している反応チャンバー中に、酸素含有ガスと水素含有ガスとを同時に供給する工程；及び

前記酸素含有ガスと前記水素含有ガスとの反応を開始する工程。

【請求項39】 前記反応を開始する工程が、前記チャンバーにエネルギーを供給して前記基板を加熱することを含む、請求項37に記載のコンピュータ読取り可能記録媒体。

【請求項40】 水素含有ガスを反応チャンバー中に供給する工程が、全ガス濃度の50パーセントまでの量で水素ガスを供給することを含む、請求項38に記載のコンピュータ読取り可能記録媒体。

【請求項41】 実行時に、窒素含有物質の存在下で酸化物を形成する方法であって、以下の工程を含む方法を遂行するためのデジタルプロセッシングシステムをもたらし実行可能なコンピュータプログラム命令を含むコンピュータ読取り可能記録媒体：

基板を収容している反応チャンバー中に、酸素含有ガス亜酸化窒素を供給する工程；及び

前記酸素含有ガスと前記基板との反応を開始する工程。

【請求項42】 前記反応を開始する工程が、前記チャンバーにエネルギーを与えて前記基板を加熱することを含む、請求項39に記載のコンピュータ読取り可能記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の背景)

発明の分野

本発明は、基板酸化の分野に係り、さらに詳しくは、インサイト水分発生及び迅速な熱蒸気酸化プロセスに関する。

関連技術の記載

マイクロプロセッサやメモリのような現代の集積回路の製造では、酸化プロセスを用いて半導体膜を不動態化又は酸化する。ポリシリコンゲート電極及び基板のような薄膜中のシリコン表面を酸化する普通の方法は、純粋酸素(O_2)及び水蒸気(H_2O)酸化プロセスを含む。いずれの場合も、酸素又は水蒸気は、酸化チャンバー中に運ばれ、シリコン表面と反応して二酸化シリコン(SiO_2)を形成する。

【0002】

この水蒸気酸化プロセスは、一般にマルチウェーハの、抵抗加熱された「熱壁」炉内で起こる。この水蒸気酸化プロセスは、通常、水蒸気酸化プロセスが起こる反応チャンバーの外側に配置される発熱性トーチ又はバブラーを使用する。発熱性トーチの場合、水素含有ガスと酸素含有ガスは、大気圧における反応エリアで炎によって点火され、ウェーハが置かれるチャンバーとは離され、かつ通常異なるチャンバーに配置される。炎点火は大気圧で起こる。発熱性トーチ法に伴う問題は、安全性の理由のため、水素含有ガスと酸素含有ガスの特定濃度しか使用できないことである。利用可能なガス比の制限が、 H_2O/H_2 又は H_2O/O_2 の所望濃度を有する環境を生成する能力を過度に制限する。例えば、安定な炎の燃焼を保つために、トーチ法は、通常、それぞれ0.5:1より大きく、かつ1.8:1より小さい $H_2:O_2$ 比を必要とする。バブラーも、コンタミネーションの重要な原因でありうるという点で、またバブラーは生じる水分の量を正確かつ確実に制御できないので、水分発生には望ましくない。

【0003】

発熱性トーチやバブラーの使用に伴う他の問題は、これらの方法が、急速な温

度ランプ用の光源と、分及び時間とは対照的に秒によって測定される反応時間を利用する現代の急速加熱装置には容易に実施できないことである。急速熱ヒーターは、その優れた温度均一性及びより均一な加工性を与える制御のため、かつその短い反応時間が、製造されるデバイスの熱収支を減少させるので、抵抗加熱された炉以上に好ましい。

【0004】

超高性能集積回路適用の多くの酸化プロセスでは、純粋 SiO_2 膜は最終構造として望ましくない。例えば、 SiO_2 膜は十分な絶縁特性を与えうるが、薄い SiO_2 膜は、望ましくない結果を導くドーパントに透過されることがわかっている。例えば、相補的金属酸化物半導体(CMOS)回路では、ゲートドーピングを利用して、部分的に個々のトランジスタデバイスに関する限界電圧(V_T)を下げる。従って、例えばポリシリコンゲートは、PMOSデバイスの一部としてホウ素によって、又はNMOSデバイスに対してはリン、ヒ素、若しくはアンチモンによってドーブされる。ポリシリコンゲートの下のゲート酸化物は、例えば0.1~0.20ミクロンの範囲で小さくなるので、ゲートに注入されたドーパント、特にホウ素は、特にゲート及び拡散領域内でドーパントを活性化するための高温アニーリング活性化工程の際に、ゲート酸化物を通して拡散する。ホウ素の場合、ホウ素はゲート酸化物を通して拡散し、かつさらに電荷を加えるトランジスタデバイス下のチャンネル内に析出する。付加電荷は散乱中心になり、電流を導くキャリアを荷電する。この散乱は電場の変化を引き起こし、デバイスのモビリティを下げる。ホウ素のチャンネルへの拡散も、許容できないように V_T をシフトさせる。

【0005】

薄いゲート酸化物を通してホウ素が拡散するように、ドーパントが薄い酸化物を通して拡散するのを妨げるため、先行技術の方法は、それぞれ通常0~5パーセント又はそれ以上の窒素含量を有する亜酸化窒素(N_2O)、酸化窒素(NO)、及びアンモニア(NH_3)のような窒素含有源を周囲に加えた。窒素含有物質は、バリア層として作用してオキドを通るドーパントの拡散を防止する膜又は層(通常窒化ケイ素(Si_3N_4)又は酸窒化ケイ素($\text{Si}_3\text{N}_2\text{O}_2$)膜又は層)を形成

する。

【0006】

ゲートオキドの場合、先行技術の方法は、ゲート酸化物—シリコン界面に、窒素含有物質の膜を配置する。これは、散乱中心を生成し、かつチャネルのモビリティを下げることにより、デバイス性能に悪影響を及ぼす。しかし、今日まで、酸化物(SiO_2)を半導体表面に配置し、かつ窒素含有物質を保持するための試みは、関与する時間(例えば、酸化速度)及び酸化に伴う熱収支の点で費用がかかることが判っている。要望されているのは、酸化速度と熱収支の点で効率的な様式で、窒素含有物質を有する材料で半導体の表面を再酸化するための方法及び装置である。

【0007】

(発明の開示)

窒素含有物質の存在下で酸化物を形成する方法が開示される。一実施形態では、酸素含有ガスと水素含有ガスがチャンバーに供給され、かつチャンバー内で反応する。その反応性ガスを用いて、チャンバー内で、表面上に窒素含有物質又は窒化物膜を有する基板の表面を酸化する。他の実施形態では、亜酸化窒素(N_2O)のような酸素含有ガスのみが再酸化反応に使用される。本発明に従い、基板に酸化物が形成され、かつ窒素含有物質が、基板とオキド/窒素含有物質との界面から除去される。チャンバー内で或いは「インサイツ」で酸素含有ガスが水素含有ガスと反応することにより、又は N_2O 環境で再酸化を行うことによって、該再酸化反応は、許容可能な熱収支内で酸化物を迅速に生成する。

【0008】

再酸化プロセスの一部として基板上に酸化物を形成するシステムも開示される。一実施形態では、このシステムは、加工用基板を収容するように構成されたチャンバー、このチャンバーに連結された酸素含有ガス源、該チャンバーに連結された水素含有ガス源、及び酸素含有ガスと水素含有ガスの該チャンバーへの導入を制御するように構成されたシステムコントローラを含む。本発明のシステムには、システムの操作を指示するためにその中に具体化されたコンピュータ読取り可能プログラムを含んでなるメモリも組み込まれている。このメモリは、基板の

表面上に窒素含有物質の存在下、酸素含有ガスと水素含有ガスをチャンバー中に導入し、基板の表面を酸化するための命令を含む。

【0009】

本システムの他の実施形態では、 N_2 、 O のような酸素含有ガスのみが、再酸化反応に使用される。システムコントローラは、その酸素含有ガスのチャンバーへの導入を制御するように構成され、かつ該システムは、システムの操作を指示する、その中に具体化されたコンピュータ読取り可能プログラムであって、酸素含有ガスをチャンバー中に導入して基板を酸化するための命令を含むプログラムを含んでなるメモリを包含する。

本発明のさらなる特徴及び利点は、後述する詳細な説明、図面、及び特許請求の範囲から明らかになるだろう。

【0010】

本発明は、窒素含有物質または窒化物フィルムを有する基体を再酸化させる新規な方法および装置に関する。一般に、本発明の各方法は、効率的な熱見込量と一致させて急速に実施することのできる再酸化方法に関する。以下の説明において、装置形状、時間と温度のようなプロセス明細等の多くの詳細な説明は、本発明の十分な理解を提供するためのものである。当業者であれば、本発明を逸脱することなく、開示した詳細に代替的形状および方法を応用し得ることは認識し得るであろう。一方、周知の半導体加工装置および方法は、本発明を不必要に不明瞭にしないために詳細には説明していない。

【0011】

本発明は、再酸化方法に関する。本発明は、表面上に窒素含有物質または窒化物フィルムを有する基体の再酸化にとりわけ適する。図1~3は、本発明の再酸化方法の1つの実施態様を例示する。先ず、例えばケイ素基体¹⁰⁰のような半導体基体を、窒素含有物質または窒化物フィルムの付着¹⁰⁵に供する。ある実施態様においては、窒素含有物質または窒化物フィルムは、窒化ケイ素(Si_3N_4)またはオキシ窒化ケイ素($Si_xN_yO_z$)である。付着は、幾つかの方法の1つ、最も普通にはプラズマ加速化学蒸着(PECVD)、例えば、 Si_3N_4 を形成させるジクロロシラン中での NH_3 窒化または $Si_xN_yO_z$ を形成させるポリケイ素中での NO オキシ窒化により通常

実施する。図2は、基体表面を覆う Si_3N_4 または $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ フィルム110を有する半導体基体100を示す。本明細書において使用するとき、界面とは、基体と基体に隣接する層との普通の境界であり、この場合は、基体100と Si_3N_4 または $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ フィルム110との境界が Si_3N_4 または $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ フィルム/Si界面である。

【0012】

図2は、基体100を再酸化処理115に供するさらなる処理工程を示す。再酸化処理115は、界面に酸化物(SiO_2)を形成させる。換言すれば、 SiO_2 は、 Si_3N_4 または $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ フィルム110と基体100との境界に形成されて、 SiO_2 /Si界面を形成する。即ち、1つの実施態様において、図3は、界面での酸化物層120と、酸化物層120を覆う Si_3N_4 または $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ フィルム110とを有する基体100を示す。ここに酸化物層120を覆うものとして例示的に示した Si_3N_4 または $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ フィルム110中の窒素の存在は、効果的なバリアー層として機能してホウ素のようなドパントの酸化物層120への移行を防止する。窒素含有物質(例えば、 Si_3N_4 または $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ フィルム110)を基体100の界面から離すことにより、従来技術の構造体において見られる装置性能における負の効果を排除する。本発明は界面から窒素含有フィルムまたは窒素含有層を酸化物によって厳格に置換させる再酸化方法に限定するものではないこと、即ち、再酸化は区別される窒素含有材料層と酸化物層を生成させるような方法で起ることを理解すべきである。むしろ、以下で詳しく説明するように、ある幾つかの実施態様においては、窒素原子または窒素含有物質は、再酸化処理中に酸化物内を移動して、表面におけるよりも誘電性層内で高濃度の窒素含有分子を生成させる。

【0013】

1つの実施態様においては、本発明は、現場発生蒸気(H_2O)の存在下での再酸化方法に関する。この実施態様によれば、蒸気は、酸化すべき基体を入れた同じチャンバー内で発生させる(即ち、限定するものではないが H_2 および NH_3 のような水素含有ガスと、限定するものではないが O_2 および N_2O のような酸素含有ガスを含む反応物ガス混合物を、基体を入れた反応チャンバー内に供給する。酸素含有ガスの1部と水素含有ガスの1部を反応させて反応チャンバー内に水分即ち蒸気(H_2O)を発生させる。水素含有ガスと酸素含有ガスの反応は、水分反応を生ずるに

十分な温度まで基体を加熱することによって開始或いは触発される。加熱基体を反応開始源として使用するので、水分発生反応は、基体表面の極めて近くで起きる。反応物ガスの濃度と分圧は、チャンバー内で同時の燃焼を防止するようにコントロールする。反応物ガス混合物のチャンバー分圧を反応中150トル以下に保つことにより、任意の反応物ガス濃度を用いて同時の燃焼を起すことなく水分を発生させることができる。この実施態様においては、本発明の現場蒸気発生工程は、急速発熱器の減圧単一ウェーハチャンバー内で好ましく起きる。現場蒸気発生において用いる急速熱蒸気過程は、近代的超高密度集積回路の製造における窒素含有物質または窒化物フィルムの存在下でのケイ素フィルム即ち基体の再酸化において理想的に適する。

【0014】

本発明の現場蒸気発生再酸化方法は、好ましくは、限定するものではないがハネカムドソース(Honeycombed Source)を備えたApplied Materials社のRTPセンチュラ(Centura)のような急速熱処理(RTP)装置において実施する。別の適切なRTP装置およびその操作方法は、本発明の譲受人に譲渡された米国特許5,135,336号に開示されている。さらに、本発明の現場蒸気発生反応はRTP装置において好ましく実施できるので、エピタクシーケイ素、ポリケイ素、酸化物および窒化物のような高温フィルム(HTF)を生成させるのに用いるApplied Materials社によるエピまたはポリセンチュラシングルウェーハ“コールドウォール”リアクター(Epi or Poly Centura Single Wefer "Cold Wall" Reactor)のような他のタイプの熱反応器も使用できる。

【0015】

図4と5は、それぞれ、本発明の1つの実施態様における現場蒸気再酸化方法を実施できるRTP装置と装置用の光源配置を示す。RTP装置200は、図4に示すように、側壁214と底壁215に囲まれた減圧処理チャンバー213を含む。側壁214と底壁215は、好ましくはステンレススチール製である。チャンバー213の側壁214の上部は、“O”リング216により窓アセンブリ217にシールされている。光パイプアッセンブリ218は、窓アッセンブリ218上に位置し、このアッセンブリに連結されている。光パイプアッセンブリ218は、複数のタンゲステンハロゲンランプ219、例

えば、シルバニア(Sylvania)ランプを含み、ランプ各々は、ステンレススチール、黄銅、アルミニウムまたは他の金属であり得る光パイプ221中に設置されている。

【0016】

基体即ちウェーハ100(例えば、ケイ素基体即ちケイ素ウェーハ)は、典型的に炭化ケイ素製の支持リング262により、その端部をチャンバー213内で支持されている。支持リング262は、回転可能な石英シリンダー263上に設置されている。石英シリンダー263を回転させることにより、支持リング262と基体即ちウェーハ100は、回転させることが可能である。追加の炭化ケイ素アダプターリングを用いて異なる直径(例えば、150 mmおよび200 mm)の複数のウェーハを処理することも可能である。支持リング262の外側端は、基体即ちウェーハ100の外径から2インチ(5.04 cm)以内で延びている。チャンバー213の容量は、約2リットルである。

【0017】

RTP装置200の底壁215は、基体即ちウェーハ100の裏面上へエネルギーを反射させるための金コーティング上部表面211を含む。さらに、RTP装置200は、装置200の底壁215を通して設けた複数のファイバー光プローブ270を含み、装置底面の複数の位置で基体即ちウェーハ100の温度を検知している。基体即ちウェーハ100の裏面と反射表面211間の反射は、黒色体空洞を生成させ、この空洞は、ウェーハ裏面発出とは別個の温度測定を行い、それによって正確な温度測定能力提供している。

【0018】

RTP装置200は、処理ガスをチャンバー213内に注入してチャンバー213内で種々の処理工程の実施を可能にするための側壁214を通して形成されたガス入口269を含む。ガス入口269には、 O_2 のような酸素含有ガスのタンクのような供給源、および H_2 のような水素含有ガスのタンクのような供給源が連結されている。側壁214内のガス入口269の反対側には、ガス出口268が設けられている。ガス出口268は、ポンプのような真空源と連結させて、処理ガスをチャンバー213から排出し且つチャンバー213内の圧力を減じている。減圧源は、処理ガスを処理中にチャンバー内に連続供給する間所望圧に維持している。

【0019】

ランプ219は、ランプエンベロープの軸に平行なランプ軸に沿ってコイルとして巻かれたフィラメントを含む。光の殆どは、周りの光パイプ壁に向けて軸に対して垂直に発出される。光パイプの長さは、少なくとも内包ランプと同じような長さを使用する。光パイプは、ウェーハに到達するパワーが実質的に減衰されない限り長めであってもよい。光パイプアッセンブリ218は、好ましくは、図5において示すような六角形アレーまたはハネカム形状で187個のランプを含む。各ランプ219は、基体即ちウェーハ100と支持リング262の全表面積を適切にカバーするように位置させる。各ランプ219は、基体即ちウェーハ100の極めて均一な加熱を行うように個々にコントロールできる領域内でグループ化する。光パイプ221は、水のような冷媒を種々の熱パイプ間に流すことによって冷却できる。冷媒は、入口227から導入し、出口227から排出する。複数の光パイプ221と内包ランプ219を含む光パイプアッセンブリ218は、薄い石英窓の使用を可能にして減圧処理チャンバー内で基体を加熱するための光受け(optical port)を提供する。

【0020】

窓アッセンブリ217は、外壁244にシールさせた外端を有する上部/下部フランジプレートに鍛接させた複数の短い光パイプ241を含む。水のような冷媒を光パイプ241間の空間に注入して光パイプ241とフランジを冷却するよう作動させる。光パイプ241は、照射器の光パイプ221に合わさっている。ランプハウジングと合わさっている光ランプ形状を有する水冷フランジは、2枚の石英プレート247と248間に挟まれている。これらのプレートは、フランジ周辺近くに“O”リング249および251を有するフランジにシールされている。プレート247と248は、光パイプ間の連絡を与える溝を含む。真空は、光パイプ241の1つ(フランジ前面内の極めて小さい凹部または溝により残りのパイプに連結している)に連結させたチューブ253を通してポンプ吸引することによって複数の光パイプ241中に生じさせ得る。即ち、サンドウィッチ型構造をチャンバー213内に配置させた場合、金属フランジ(典型的にはステンレススチール製で、優れた機械的強度を有する)は、適切な構造的支持を提供する。下部プレート(チャンバー213を実際に密閉しているプレート)は、両側での真空により圧力差を殆ど或いは全く示してなく、従って

、極めて薄く作成できる。窓アッセンブリ217のアダプタープレート概念は、石英窓をクリーニングまたは分析のために容易に取替え可能にする。さらに、上記窓アッセンブリのプレート247と248間の真空は、反応チャンバーから逃げる毒性ガスに対する付加的防御を提供する。

【0021】

RTP装置200は、基体即ちウェーハ100の温度を25~100℃/秒の速度で上下させ得る単一ウェーハ反応チャンバーである。RTP装置200は、酸化処理中の基体即ちウェーハ100の温度がチャンバー側壁214の温度よりも少なくとも400℃高いことから、“寒冷壁”反応チャンバーと称せられている。加熱/冷却用の液は、側壁214および/または底壁215から循環させて両壁を所望の温度に維持できる。

【0022】

本発明の現場蒸気発生法を用いる蒸気再酸化方法においては、チャンバー壁14と15を室温(約23℃)よりも高い温度に維持して凝縮を防止する。RTP装置200は、好ましくは、ロボットアームによりロードロックおよび移動チャンバーを含む“クラスターツール”の1部として形成されている。

【0023】

本発明の1つの実施態様による急速熱再酸化方法における水分即ち蒸気の現場発生方法を、図6のフローチャート300において例示する。この実施態様の方法は、図4および5で例示したRTP装置における現場蒸気発生方法に関連して説明する。さらに、本発明の再酸化方法は、図1~3で示すケイ素基体またはウェーハ100の再酸化に関連して説明する。そのような方法は、例えば、高性能トランジスタ装置用のゲート誘電体を製造するのに使用し得る。

【0024】

窒素含有物質または窒化物フィルムの付着は、再酸化と同じ反応チャンバー内で行い得る。即ち、本発明のこの実施態様による第1工程は、ブロック302に示すように、基体即ちウェーハ100のような基体即ちウェーハをチャンバー213内に移動させることである。近代的クラスターツールにおいて典型的であるように、基体即ちウェーハ100は、ロボットアームにより、ロードロックから移動チャンバーを通して移動させ、図4で示すチャンバー213内に位置する炭化ケイ素支持リン

グ262上に上向けに置く。基体即ちウェーハ100は、通常、約20トールの移動圧の窒素(N_2)雰囲気有するチャンバー213に移動させる。その後、チャンバー213を密閉する。次いで、ブロック302に示すように、チャンバー213内の圧力を、 N_2 雰囲気をガス出口271から排出することによりさらに減圧する。チャンバー213は、 N_2 雰囲気を十分に除去する圧力まで減圧する。

【0025】

本発明によれば、ケイ素基体即ちウェーハ100は、約800℃で NH_3 ガスまたは N_2O ガス中で酸化させて、基体即ちウェーハ100上に、それぞれおよそ10~20Å厚の Si_3N_4 フィルムまたは $Si_xN_yO_z$ フィルムを形成させる。次いで、温度を下げ、ガスを掃気し、チャンバーをポンプ吸引して再酸化処理の準備をする。

【0026】

チャンバー213を、現場蒸気発生が起るべき圧力より低い予備反応圧力までポンプ吸引し、好ましくは1トール未満の圧力までポンプ吸引する(工程304)。予備反応ポンプ吸引と同時に、出力をランプ219に加え、これらランプにより、基体即ちウェーハ100と炭化ケイ素支持リング262を照射し、それによって基体即ちウェーハ100と炭化ケイ素支持リング262を安定化温度まで加熱する(工程304)。基体即ちウェーハ100の安定化温度は、現場蒸気発生再酸化において使用すべき水素含有ガスと酸素含有ガスの反応を開始させるのに必要な温度(反応温度)よりも低い。本発明の1つの実施態様における安定化温度は、およそ500℃である。

【0027】

安定化温度と予備反応圧力に達すると同時に、チャンバー213を所望処理ガス混合物で再充填する(工程306)。ある実施態様においては、処理ガスは、2種の反応性ガス、即ち、一緒に反応させて400~1250℃の温度で蒸気即ち水蒸気を発生し得る水素含有ガスと酸素含有ガスを含む反応物ガス混合物を含む。水素含有ガスは、好ましくは水素ガス(H_2)であり、或いは限定するものではないが NH_3 、ジユウテリウム(重水素)、およびメタン(CH_4)のような炭化水素のような他の水素含有ガスであり得る。酸素含有ガスは、好ましくは酸素ガス(O_2)であるが、限定するものではないが酸化窒素(N_2O)のような他のタイプの酸素含有ガスであり得る。限定するものではないが窒素のような他のガス類も、所望に応じ、例えば、

基体即ちウェーハ¹⁰⁰上に形成させる誘電体の窒素含量を増強させるために、処理ガス中に含ませ得る。酸素含有ガスと水素含有ガスは、好ましくはチャンバー213内で一緒に混合して反応性ガス混合物を生成させる。

【0028】

反応性ガス混合物の分圧(即ち、水素含有ガスと酸素含有ガスの合計分圧)をコントロールして安全な反応条件を確立する。本発明によれば、チャンバー213に、所望濃度比の反応物ガスの全容量同時燃焼が所定量のデトネーション圧力波を生じさせないであろう分圧よりも、反応性ガス混合物の分圧が低くなるようにして、処理ガスを再充填する。上記の所定量は、チャンバー213を欠損なしで確実に操作し得る圧力量である。

【0029】

図7は、950℃の処理温度でチャンバー213の全容量、約2リットルの同時燃焼における分圧150トールの O_2 と H_2 の種々の反応物ガス混合物におけるデトネーション圧力を示すグラフである。本発明の1つの実施態様によれば、現場蒸気生成は、好ましくは、チャンバーの一体性に影響を及ぼすことなく、4気圧以上のデトネーション圧力波を確実に操作できる反応チャンバー内で実施する。そのような場合、反応物濃度と操作分圧は、好ましいことに、チャンバー全容量の同時燃焼のための2気圧以上のデトネーション波を生じない。

【0030】

反応物ガス混合物のチャンバー分圧をコントロールすることにより、限定するものではないがそれぞれ2:1よりも大きい H_2/O_2 比を用いる水素リッチ混合物、および0.5:1より小さい H_2/O_2 比を用いる酸素リッチ混合物のような種々の濃度比の水素含有ガスと酸素含有ガスを使用できる。例えば、図7は、反応物ガスのチャンバー分圧を処理温度で150トール未満に維持する限り、任意の濃度比の O_2 および H_2 を安全に使用できること示唆している。任意の濃度比の酸素含有ガスと水素含有ガスを使用できることにより、如何なる所望濃度比の H_2/H_2O または如何なる所望濃度比の O_2/H_2O を有する雰囲気も作り出すことができる。雰囲気が酸素リッチ或いは水素リッチである場合、稀釈蒸気は、装置の電気特性に大きい影響を及ぼす。本発明は、広範囲の種々の蒸気雰囲気を作り出すことを可能にし、従

って、広範囲の種々の酸化処理を意図することが可能である。

【0031】

幾つかの酸化処理においては、低蒸気濃度を有し残りが O_2 である雰囲気が見られ得る。そのような雰囲気は、10%以下の H_2 と90%以上の O_2 を含む反応物ガス混合物を用いることによって作り出すことができる。他の処理においては、水素リッチ蒸気の雰囲気(例えば、70~80% H_2 /30~ H_2O)が見られ得る。水素リッチで低蒸気濃度雰囲気は、5~20%の O_2 を含み残りが H_2 (95~80%)である反応性ガス混合物を使用することによって本発明に従って作り出すことができる。任意比率の水素含有ガスと酸素含有ガスは、加熱ウェーハが反応を誘導するための連続開始源を提供していることから使用できるものであることを理解すべきである。このことは、利用できるガス比を限定して安定な火炎燃焼を保っている従来技術の高熱トーチ方法と対照的である。

【0032】

次に、ブロック308に示すように、ランプ219への出力を増大させて基体即ちウェーハ100の温度を処理温度まで上昇させる。基体即ちウェーハ100は、好ましくは安定化温度から処理温度へ10~100℃/秒の速度で上昇させるが、50℃/秒の速度が好ましい。本発明の好ましい処理温度は、1000~1150℃であり、1050℃が好ましい。処理温度は、少なくとも反応温度でなければならず(即ち、少なくとも酸素含有ガスと水素含有ガスとの反応が基体即ちウェーハ100によって開始され得る温度であるべきである)、典型的には少なくとも600℃である。実際の反応温度は、反応性ガス混合物の分圧および反応性ガス混合物の濃度比に依存しており、400℃~1250℃であり得ることに留意すべきである。

【0033】

基板又はウェーハ100の温度が処理温度に上昇(ランプ・アップ)する時に、それは反応温度を通過し、酸素含有気体と水素含有気体の反応を生じて、水蒸気又は水分を発生する。RTP装置200は「冷たい壁」反応装置であるため、反応を開始するのに十分に熱い表面は、反応室213内で基板又はウェーハ100及び支持リング262だけである。そのため、本発明においては、水分又は水蒸気を発生する反応は、基板又はウェーハ100の表面の近く、例えば、約1セ

ンチメートル程度で、生ずる。この実施の形態において、水蒸気発生反応は基板又はウェーハ100の約2インチ（約5センチメートル）内に、若しくは支持リング262が基板又はウェーハ100の外端を超えて延びる量だけに限定される。水蒸気発生酸化反応を開始し又は「オン」するのは基板又はウェーハ100の温度であるため、反応は基板又はウェーハ100（及び支持リング262）の温度により熱的に制御されると言われる。これに加えて、本発明の水蒸気発生反応は、ウェーハの加熱された表面は反応の発生に必要なであるが、それは水蒸気又は水分を形成する反応において消費されるものではないため、「表面触媒化」と言われる。

次に、ブロック310に述べられているように、一端、所望の処理温度に到達すると、基板又はウェーハ100の温度は、水素含有気体と酸素含有気体の反応から発生された水蒸気又は水分がシリコン表面を再酸化して酸化層を形成することを可能にするために十分な時間の期間、一定に保たれる。基板又はウェーハ100は典型的に処理温度に30乃至120秒間、保たれる。処理時間と温度は一般に、所望の酸化膜の厚さ、熱的な予算、酸化の目的、及び処理気体のタイプと濃度により決められる。

【0034】

図8aは、1050℃及び1100℃において、18Åの $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 膜を含むシリコン基板の再酸化速度のグラフを示す。このグラフは時間に対する誘電体（ $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ に酸化層を加えた）の最終厚さを描いたものである。再酸化は100%の O_2 又は乾燥 O_2 の中で実行される。1つの実施の形態において、 $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 膜（例えば、膜110）は NO （一酸化窒素）中で約800℃で30秒間の酸化により形成される。1050℃においてシリコン基板又はウェーハの再酸化は、60秒後及び120秒後にそれぞれ約26Å及び29Åの $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ に加えられた酸化の最終厚さを生ずる。同様に、1100℃のシリコン基板又はウェーハの再酸化は、60秒後で約33Å及び120秒後で約44Åの $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ に加えられた酸化の最終厚さを生ずる。従って、酸素含有気体のみを使用した条件下の再酸化の熱的予算は大変に大きい。

図8bは、本発明の1つの実施の形態による、10トルの結合気体の全体部分

圧を有する水素含有気体1部と酸素含有気体2部の反応物気体の混合で、その場の（インサイト）水蒸気発生の下で実行される再酸化処理の時間に対する誘電体（ $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ に酸化層を加えた）の最終厚さのグラフを示す。再び、 NO （一酸化窒素）中で30秒後の酸化後に $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 膜（例えば、膜110）の厚さは約18 Åである。1000℃において、その場の（インサイト）水蒸気発生再酸化は30秒後に約38 Åの最終厚さ（酸窒化物に酸化物を加えて）を生ずる。60秒の再酸化は1000℃において約49 Åの最終厚さを生ずる。1000℃において120秒の再酸化は約69 Åの最終厚さを生ずる。1050℃において30秒の再酸化は約45 Åの最終厚さを生ずる。60秒では、同じ反応気体混合物は約58 Åの最終厚さを生ずる。120秒では、再酸化は約85 Åの最終厚さを生ずる。

【0035】

上記の例は、乾燥 O_2 処理に対して、インサイト水蒸気発生処理により実行される再酸化の改良された効率性を示す（例えば、与えられた温度で単位時間当たり、より多くの酸化が発生される）。水素含有気体の濃度の増加は、再酸化速度、すなわち、酸化形成／成長を増加させることが観察された。これは、この傾向を確立するために例えば、2%乃至33%の範囲の濃度の水素含有気体を使用して示された。例えば、一定圧力のより多くの全体気体は（すなわち、1リッター H_2 ／9リッター O_2 に対して2リッター H_2 ／18リッター O_2 ）再酸化を増加するように、より高い全体流量は再酸化速度を増加させることを示した。

水素含有気体の存在及び水蒸気又は水分（ H_2O ）を生成する水素含有気体と酸素含有気体との反応は、非常に再酸化処理を増強すると信じられている。また、水蒸気に加えて又は水蒸気にもかかわらず、おそらくヒドロキシル（ OH^- ）基の存在の可能性がシリコンの改良された再酸化を生ずると信じられている。

【0036】

次に、ブロック312に述べられているように、ランプ219への電力は基板又はウェーハ100の温度を減少するために減少又はオフされる。基板又はウェーハ100の温度は冷却するためにできる限り早い速度（約50℃／秒で）で減少する（ランプ・ダウン）。同時に、 N_2 清浄気体が、反応室213内に供給さ

れる。基板又はウェーハ100及び支持リング262が反応温度以下に降下する時、水蒸気発生再酸化反応が終わる。再び、水蒸気反応が「オン」又は「オフ」する時を決定するのはウェーハ温度（及び支持リング温度）である。

ブロック314において述べているように、室213はポンプで好ましくは1トル以下に排気されて、室213内に酸素含有気体及び水素含有気体の残留が存在しないように保証する。そして、室213は約20トルの所望の移送圧力まで N_2 気体で充填され、そして基板又はウェーハ100は室213の外に移送されて、処理を完了する。この時、新しい基板又はウェーハが室213内に移送されて、フローチャート300で述べられた処理が繰り返される。

【0037】

図9a、9b及び9cは、 Si 、 N 、 O 膜の再酸化により形成された誘電体層を含むシリコン基板の二次イオン質量分析（SIMS）の輪郭である。SIMS輪郭は、表面（0深さ）から誘電体層の境界およびシリコン基板までの誘電体の原子的な輪郭を示す。従って、深さは誘電体層の深さを表す。図9aは、図8a及び付随の文章を参照して上述された反応条件下の乾燥 O_2 の存在中で300秒後の再酸化を有するウェーハ上に形成された、窒素含有誘電体の輪郭を示す。300秒後に、誘電体層は約81Å厚さである。図9aは窒素含有材料（ Si 、 N 、 O ）の大部分は、誘電体層の表面にあり（すなわち、81Å厚さの誘電体層の10Åの深さ内に）、そして誘電体層/ Si 境界には存在しない。

図9bは、図8b及び付随の文を参照して上述されたインサイト水蒸気発生処理下で30秒後の再酸化のシリコン基板上に形成された窒素含有誘電体層の輪郭を示す。30秒後に、誘電体層は約38Åの厚さである。図9cは、120秒後のインサイト再参加処理の輪郭を示す。120秒後に、誘電体層は約68Åの厚さである。図9bのインサイト水蒸気発生再酸化の解析は、窒素含有材料は誘電体層の表面に優勢ではなく、その代わりに、38Å誘電体層の表面から10Å乃至20Åにより高い濃度で存在する。120秒後には、図9cは、インサイト水蒸気発生処理中にいくらかの窒素が失われ、そして誘電体層内に含まれる窒素含有材料は68Å誘電体層の表面から20乃至40Åにより高い濃度で存在する。

図9b及び9cは、インサイト水蒸気発生再酸化処理は、誘電体層内又はバル

ク（すなわち、表面と基板境界の間の誘電体層の領域）内で窒素を再配置を生ずる。誘電体層の表面又は誘電体層バルク内の窒素の大きな濃度の存在は、特に誘電体層がゲート酸化の完全性に関係するような、誘電体層の電気的特性について同様な影響を有する。特にインサイト水蒸気発生再酸化では、窒素含有材料は誘電体層／Si境界において約0.5パーセントに等しいか又はそれより少ない濃度で存在する。実験的な研究によれば、境界において約0.5パーセントの濃度で存在する窒素は実際に、例えば、トランジスタ装置の、電気的特性を改良することが知られている。

【0038】

図10a、10b、及び10cは、それぞれ図9a、図9b、図9cのSIMS断面構造を有する誘電体層を図示している。図10aは、図8a及び添付のテキストを参照して上述された反応状態の基で、 $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 膜のドライ O_2 内での再酸化を利用して、シリコンウェーハ405上に形成された誘電体層406の概略側面図を示す。図10aは、81オングストローム厚の誘電体層形成に対して、最高濃度窒素含有材料が、誘電体層406の表面の10オングストローム以内に位置していることを示している。図10bは、図8b及び添付のテキストを参照して上述された反応状態の基で、 $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 膜のインサイチュー（in site）スチーム発生再酸化処理を利用して、ウェーハ405上に形成された誘電体層407の側面を図示している。38オングストローム誘電体層は、表面から離れて、よりバルク内位置される窒素含有材料を有する。図10bは、誘電体層407の表面から10-20オングストロームに最高濃度窒素含有材料を示す。図10cは、図8bと添付のテキストを参照して形成された120秒後の誘電体層408を示す。68オングストローム誘電体層408に対して、誘電体層420内の窒素含有材料の濃度が減少したが、それは、68オングストローム誘電体の表面から20-40オングストロームにより高い濃度で存在する。

【0039】

図11は、本発明に従う窒素含有材料の存在下で、基板又ウェーハ上に酸化物を発生するシステムの様なRTP装置のチャンバ内で基板又はウェーハ上に材料層を発生するシステムの実施形態を図示している。処理システム400は、本発

明の実施形態のインサイチュースチーム再酸化処理の処理ステップを可能とする基板100を収容するRTP装置200を含む。詳細に上述した様に、RTP装置200は、他の構成要件と共に、処理チャンバ213、再酸化反応を駆動するための放射エネルギーを発生するための光パイプアッセンブリ218、及び基板又はウェーハ100の底面を横切る複数の位置で、基板又はウェーハ100の温度を検出するための複数のファイバ光プローブ270を含む。この図説において、RTP装置200はガス入口269も含む。

【0040】

ガス入口269は、RTP装置200への単一の供給で、複数のガス源をサポートするためのマニホールド435に結合している。図11はマニホールド435に供給される3つの処理ガスを示す。この処理ガスに含まれるのは、酸素含有ガス410、水素含有ガス415、及び例えば不活性窒素ガスの様な第3のガス420である。本発明で使用する処理ガスは、個別の供給ラインによって反応チャンバ（例えば、RTP装置200）に直接供給することも出来ることは理解されるべきである。各処理ガス（410、415、及び420）はそれぞれ処理ガス源とマニホールド435との間に接続された、質量流量コントローラのような、流量コントローラ425、430、及び440を有している。流量コントローラ425、430、及び440はそれぞれ、ガス源からRTP装置200に放出されたガスの流速又は量を制御するために、バルブを作動するシステムコントローラ460から、一例として、アナログ信号（例えば、0と5ボルトの間き信号の様なもの）を受信する。本実施形態において、変換ボード470が、流量コントローラ425、430、及び440との間に設置され、システムコントローラ460と流量コントローラとの間で信号を調整し、例えば、信号が異なった大きさにされる。

制御信号発生ロジック450は、例えば、システムコントローラ460内のメモリ438の様なコンピュータが読み取ることのできる媒体に記憶されるコンピュータプログラムであるソフトウェア命令ロジックの形態でシステムコントローラ460に設けられる。好ましくは、メモリ438はハードディスクドライブであるが、メモリを他の形態のものともすることができる。コンピュータプログラ

ムは、特定の工程のタイミイング、ガス混合、チャンバ圧力、チャンバ温度、RFパワーレベル、及び他のパラメータを指示する命令の組を含む。フレキシブルディスクを含むがこれに限定されない他のメモリ装置に記憶される他のコンピュータプログラムをシステムコントローラ460を作動するための使用することができることも理解されるべきである。使用者とシステムコントローラ460との間のインタフェースは、キーボード、マウス、光ペンセンサ又はタッチスクリーンモニターの様な、インタフェース手段によって与えられる命令によって、単一又は複数の陰極線管（CRT）モニターによって、実現することができる。

【0041】

図12は、本発明の実施形態に従う、制御信号発生ロジック450の階層的制御構造の説明ブロック図である。複数処理チャンバ環境において、使用者は、CRTモニターに表示されたメニュー又はスクリーンに応答して、処理セレクトサブルーチン473に、処理設定番号及び処理チャンバ番号を入力する。処理設定は、特定の処理を実施するために必要な処理パラメータの所定の組であり、所定の番号によって識別される。処理セレクトサブルーチン473は、(i) 所望の処理チャンバ、及び(ii) 所望の処理を達成するために処理チャンバを作動するのに必要とされる処理パラメータの所望の組を識別する。特定の処理を達成するための処理パラメータは、処理ガス成分及び流速、温度、反応圧力、冷却ガス圧力、及びチャンバ壁温度の様な処理条件に関係しており、製法の形態で使用者に提供される。処理製法によって特定されたパラメータは、CRTモニターインタフェースを利用して、導入される。処理をモニターするための信号が、システムコントローラ460のアナログ入力及びデジタル入力ボードによって供給される。処理を制御するための信号は、システムコントローラ460のアナログ出力及びデジタル出力ボード上に出力される。

【0042】

処理シークエンササブルーチン475は、識別された処理チャンバ及び処理セレクトサブルーチン473からの処理パラメータの組を許可するための、及び種々の処理チャンバの作動を制御するためのプログラムコードを含む。複数の使用者が、処理設定番号を導入し、チャンバ番号を処理することができ、単一の使

用者が、複数処理設定番号及び処理チャンバ番号を導入し、そして処理シーケンスサブルーチン475が、所望のシーケンスで選択された処理をスケジュールする様に作動する。処理シーケンスサブルーチン475は(i)チャンバが現在使用されていることを決定するために、処理チャンバの作動をモニターし、(ii)使用されているチャンバで実施されている処理を決定し、(iii)処理チャンバの利用可能性及び実施されるべき処理の形態に基づいて所望の処理を実施するステップを達成するためのプログラムコードを含む。処理チャンバをモニターする、ポーリングの様な従来の方法を使用することができる。どの処理が実行されるべきかのスケジューリングを行う時に、処理シーケンスサブルーチン475を、使用されている処理チャンバの状態を、選択された処理に対する所望の処理状態、又は各特定の使用者導入要求の「時期」、又はスケジューリング優先度を決定するためのシステムプログラマが含むことを希望する他の如何なる関連ファクタと比較して、考慮に入れることにより、設計することができる。

【0043】

処理シーケンスサブルーチン475が、どの処理チャンバ及び処理設定組合せが次に実行されるを決定すると、処理シーケンスサブルーチン475は、特定の処理設定パラメータをチャンバ管理サブルーチン477a-cに通し、処理シーケンスサブルーチン475によって決定された処理設定に従って、処理チャンバ内の複数の処理タスクを制御することにより、処理設定の実行を行う。例えば、チャンバ管理サブルーチン477aは、処理チャンバ213内の反応ガス比及びガス流速を制御するプログラムコードを含む。チャンバ管理サブルーチン477aは、選択された処理設定を実施するために必要なチャンバ構成部分の作動を制御する種々のチャンバ構成部分サブルーチンの実行も制御する。チャンバ構成部分サブルーチンの例は、ガス制御サブルーチン483、圧力制御サブルーチン485、及びヒータ制御サブルーチン487である。他のチャンバ制御サブルーチンを、処理の要求に従って含むことができることは理解されるべきである。

作動において、チャンバ管理サブルーチン477aは、実施されている特定の処理設定に従って、処理構成部分サブルーチンを選択的にスケジュール又は呼び

出す。チャンバ管理サブルーチン477aは、どの処理チャンバ及び処理設定が次に実行されるべきを、処理シーケンササブルーチン475がスケジュールする仕方に類似して、処理シーケンササブルーチンをスケジュールする。典型的に、チャンバ管理サブルーチン477aは、種々のチャンバ構成部分をモニターし、実行されるべき処理設定に対する処理パラメータに基づいてどの構成部分が作動されるべきかを決定し、そしてモニター及び決定するステップに応答して、チャンバ構成部分サブルーチンの実行を行うステップを含む。

【0044】

処理ガス制御サブルーチン(process gas control subroutine)483は、処理ガス混合物及び流速を制御するためのプログラムコードを有する。処理ガス制御サブルーチン483は、安全遮断弁の開／閉位置を制御し、所望の流量を得るために流量コントローラ(flow controller)を上／下に勾配変化させる。処理ガス制御サブルーチン483は、それらはすべてチャンバコンポーネントサブルーチンなのであるが、チャンバマネージャサブルーチン(chamber manager subroutine)477aに呼び出され、チャンバマネージャサブルーチン477aから所望のガス流量に関する処理パラメータを受け取る。典型的には、処理ガス制御サブルーチン483は、酸素含有ガス410及び水素含有ガス415の適切なガスの混合に設定するためにガス供給ラインを開くこと、及び反復して(i)必要な流量コントローラを読み出すこと、(ii)その読み出したものをチャンバマネージャサブルーチン477aから受信した所望の流量と比較すること、及び(iii)必要によりガス供給ラインの流量を調節することによって動作する。更に、処理ガス制御サブルーチン483は、安全でない流量にならないようガスの流量をモニターし、安全でない状況が検出されると安全遮断弁を作動させる。

【0045】

先行技術の処理システムは、酸素含有ガスと水素含有ガスが、これら2つのガスが混合することによって起きる潜在的な危険な結果を起こさないよう、マニホールド中で混合されないようにするため、ガス入口(inlet)269にインターロックシステムを有していた。本発明は、酸素含有ガス410及び水素含有ガス415は、マニホールド435中で所望の量で混合されることになり、RTP装置20

0のガス入口269と一緒に供給される。

圧力制御サブルーチン485は、チャンバ213の排気システム中のスロットル弁の開口部の大きさを調節することによってチャンバ213中の圧力を制御するためのプログラムコードを含む。スロットル弁の開口部の大きさは、全体の処理ガスの流量、処理チャンバ(process chamber)の大きさ、及び排気システムのためのポンプによる排気の設定点圧力に関して、チャンバの圧力を所望のレベルに制御するために設定される。圧力制御サブルーチン485が呼び出されるとき、所望の又は目標の圧力レベルは、チャンバマネージャサブルーチン477aからのパラメータとして受信される。圧力制御サブルーチン485は、チャンバに接続された1つ以上の圧力計(pressure nanometer)を読み取ることによってチャンバ213中の圧力を測定し、測定された値を目標圧力と比較し、目標圧力に対応する記憶された圧力テーブルからPID(比例(proportional), 積分(integral), 及び微分(differential))値を取得し、そして圧力テーブルから取得されたPID値に従ってスロットル値を調節するように動作する。他には、圧力制御サブルーチン485は、チャンバ213を所望の圧力に調節するために、特定の開口部の大きさにスロットル弁を開閉するように記述することができる。

【0046】

ヒータ制御サブルーチン487は、基板(substrate)100及びチャンバ213を加熱するために使用される光導波管アセンブリ(light pipe assembly)218への電流(current)を制御するためのプログラムコードを含む。ヒータ制御サブルーチン487は、チャンバマネージャサブルーチン477aによっても呼び出され、目標又は設定点温度パラメータを受信する。ヒータ制御サブルーチン487は、光ファイバプローブ270から送られた温度信号によって温度を測定し、測定された温度を設定点温度と比較し、そして設定点温度を得るために光導波管アセンブリに流される電流を増減させる。温度は、記憶された変換テーブル中の対応する温度を調べることによって又は4次多項式を使用して温度を計算することによって、測定された電圧から得られる。

チャンバ213への処理ガスの流量を制御する工程は、システムコントローラ460によって実行されるコンピュータプログラム製品を使用して実施すること

ができる。コンピュータプログラムコードは、例えば68000アセンブリ言語C、C++、Pascal、Fortranなどのようなコンピュータ読み取り可能なプログラム言語で書くことができる。適切なプログラムコードは、一般的に、テキストエディタを使用して単一のファイル又は複数のファイルの中に入力され、コンピュータのメモリシステムのようなコンピュータが使用可能な媒体中に記憶すなわち収録される。もし、入力されたコードテキストが高レベル言語によるものであり、そのコードがコンパイルされ、そして結果として得られたコンパイラコードが前にコンパイルされたオブジェクトコードのオブジェクトコードとリンクされるなら、システムは、そのオブジェクトコードを呼び出し、コンピュータシステムのメモリ中にそのコードをロードさせ、プログラムで識別されるタスクを実行するために中央演算ユニット(CPU)がそこからそのコードを読み出して実行する。

【0047】

上述の実施形態は、乾燥 O_2 及び現場で発生した蒸気を利用する再酸化(reoxidation)処理に関する。図8aの乾燥 O_2 処理と図8bの現場での蒸気発生再酸化処理(in situ steam generation reoxidation process)の比較によって、両方の処理とも、基板の境界面(substrate interface)から窒素含有物質を追い出すのに効果的であるが、現場での蒸気発生再酸化処理は、同様の温度において単位時間あたり、より多くの酸素を作り出す点で、より効果的であることが分かる。このように、現場での蒸気発生処理によって、乾燥 O_2 処理より効率的な、酸化の熱の供給の使用が可能になる。

本発明は、酸素含有ガスが一酸化二窒素(N_2O)であることを特徴とする、乾燥酸素含有ガス再酸化処理にも関する。このように、図11及び関連文章に説明する処理システムでは、制御信号生成ロジック450は、システムコントローラ460に、酸素含有ガスが N_2O であるとして酸素含有ガス410が存在するときのみ、あるいは N_2O 及び他の不活性ガスが存在するときに、本発明の再酸化処理を実行するようにさせることができるであろう。従って、システムコントローラ460は、質量流量コントローラ430に関連する弁を閉じるために、水素含有ガス415に関連する質量流量コントローラ430を作動させるであろう。

。

【0048】

N_2O は、上述の現場での蒸気発生処理と同様の熱的に効率的な再酸化を通じて、許容できる酸素を形成する。図13は、上述のようなRTP装置で実行される $Si_xN_yO_z$ フィルムを含むシリコン基板すなわちウェーハの再酸化を説明する。 $Si_xN_yO_z$ フィルムは、約16Åのフィルムの厚さを生じるように、800℃で30秒の酸化によって作り出される。次に、再酸化が、1050℃で60秒間、酸素含有ガス中で実行される。再酸化は、約34Åの最終的な誘電体層の厚さ（酸化物プラス $Si_xN_yO_z$ ）を生じる。誘電体層の厚さは、120秒後では約39Åである。

上述の例は、 N_2O の酸素含有ガス中の再酸化は、同様の条件下（1050℃で同様の時間期間 — 60秒間及び120秒間の）での乾燥 O_2 中の再酸化で見られる、それぞれ25Å及び29Åの最終的な誘電体層の厚さより、かなり良好である。言い換えれば、乾燥 O_2 雰囲気より N_2O ガス雰囲気下の方が、所定の温度において単位時間あたり、より多くの酸化物が作り出される。このように、 N_2 ガス中での、 Si_3N_4 及び $Si_xN_yO_z$ を含むがそれらに限定されない窒素含有物質の再酸化は、酸化物を作り出す熱的に効率的な方法である。

【0049】

図14は、図13で説明された反応条件下で $Si_xN_yO_z$ フィルムの N_2O ガス中での再酸化によって形成される誘電体層を含むシリコン基板すなわちウェーハのSIMSプロファイルを示す。図14は、 N_2O ガス中での再酸化が、誘電体層/ Si の境界面から窒素含有物質を追い出すために効率的であることを示す。上述の現場での蒸気発生処理と同様に、図14は、窒素含有物質が誘電体層の表面で優位でないことも示す。むしろ、窒素含有物質の最も大きい集中は、約15Åの深さのところにある。図15は、図13及び関連文章に関して上述した反応条件下で $Si_xN_yO_z$ の N_2O 中での再酸化を利用して、シリコン基板すなわちウェーハ405の上に形成された誘電体層409の概略の側面図を示す。

上記の発明は、シリコン基板すなわちウェーハの再酸化に関して説明された。しかし、強調したように、説明した技術は、シリコン基板すなわちウェーハの再

酸化に限定されるべきではない。むしろ、その技術は、熱の供給を効率的に管理することに関する目的を持って再酸化処理を実行するときにはいつでも使用することができる。本発明の、現場での蒸気発生再酸化処理又は N_2O 処理は、ドーピングされた形態及びドーピングされていない形態を含む、エピタキシャル、アモルファス、又は多結晶を含むどのような形態のシリコンを酸化するためにも使用することができる。

これで、表面上に窒素含有物質又は窒化物のフィルムを有する基板の再酸化のための新規な方法の説明を終える。

【図面の簡単な説明】

【図1】

基板の表面上に窒化物膜を形成する加工工程を受ける半導体基板の側面説明図である。

【図2】

図1の基板の表面上に窒化物膜を形成する加工工程後であり、かつ本発明の一実施形態による再酸化プロセスを受ける基板の説明図である。

【図3】

本発明の一実施形態による基板の表面を再酸化する加工工程後の基板の説明図である。

【図4】

本発明の一実施形態のインサイツ酸化プロセスを実行可能な急速加熱装置の説明図である。

【図5】

図4の急速加熱装置における光源の配置の説明図である。

【図6】

本発明のインサイツ水分発生プロセスを利用した酸化プロセスを示すフローチャートである。

【図7】

2.0×10^4 Pa(150トール)の分圧を有する種々の O_2/H_2 濃度比で生じるデトネーション圧力を示すグラフである。

【図8a】

Si_xN_yO_z膜を有するシリコン基板の乾燥酸素ガス中における再酸化速度のグラフ的表示である。

【図8b】

Si_xN_yO_z膜を有するシリコン基板表面のインサイツ水蒸気発生再酸化速度のグラフ的表示である。

【図9a】

乾燥酸素中におけるSi_xN_yO_z膜の再酸化によって形成された誘電体層を含有するシリコン基板の二次イオン質量分光法(SIMS)プロファイルである。

【図9b】

インサイツ水蒸気発生プロセスでSi_xN_yO_z膜の再酸化によって形成された誘電体層を含有するシリコン基板の30秒後のSIMSプロファイルである。

【図9c】

図9bに記載の誘電体層を含有するシリコン基板の120秒後のSIMSプロファイルである。

【図10a】

シリコン基板に重畳する誘電体層であって、乾燥酸素中におけるSi_xN_yO_z膜の再酸化によって形成された誘電体層の概略説明図である。

【図10b】

シリコン基板に重畳する誘電体層であって、インサイツ水蒸気発生プロセスでSi_xN_yO_z膜の再酸化によって形成された誘電体層を含有するシリコン基板の30秒後のSIMSプロファイルである。

【図10c】

図10bの誘電体層の120秒後の継続的な形成を示す。

【図11】

本発明の一実施形態による加工システムの一実施形態を示す。

【図12】

本発明の一実施形態の加工システムを操作するための制御信号発生論理の階層制御構造のブロック図を示す。

【図13】

Si_xN_yO_z膜を有するシリコン基板の酸素含有ガスN₂O中における再酸化のグラフ的表示である。

【図14】

酸素含有ガスN₂OプロセスでSi_xN_yO_z膜の再酸化によって形成された誘電体層を含有するシリコン基板の60秒後のSIMSプロファイルである。

【図15】

シリコン基板に重畳する誘電体層であって、酸素含有ガスN₂O中でSi_xN_yO_z膜の再酸化によって形成された誘電体層の概略説明図である。

【図1】

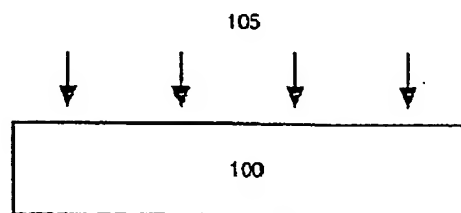


Fig. 1

【図2】

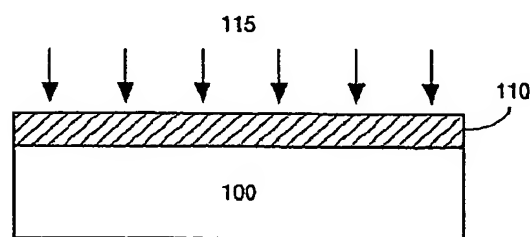


Fig. 2

【図3】

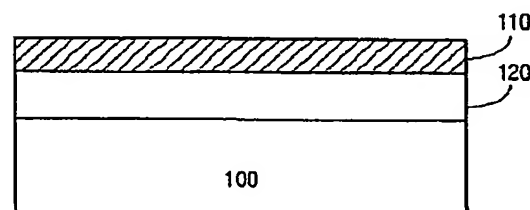


Fig. 3

【図5】

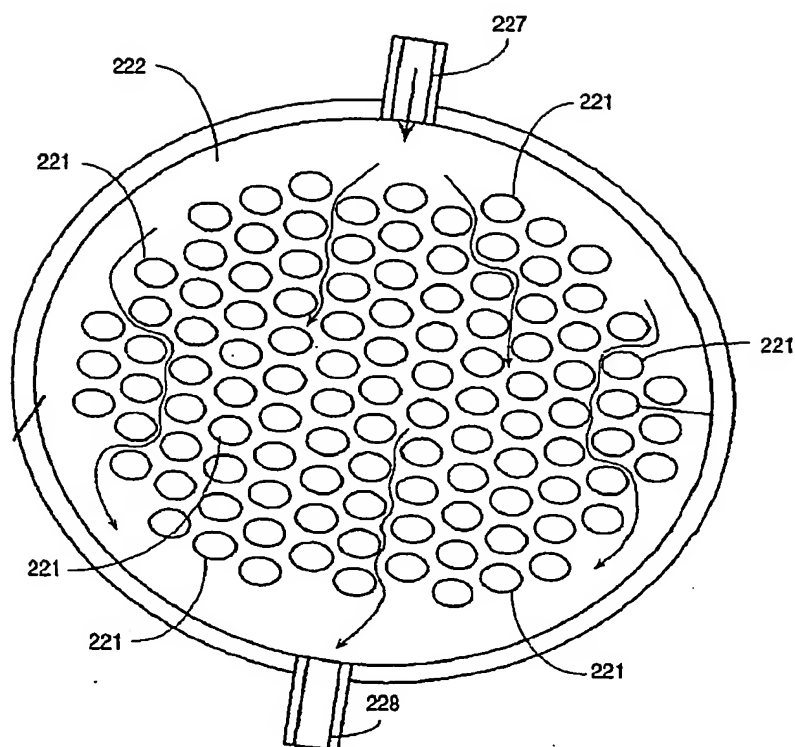
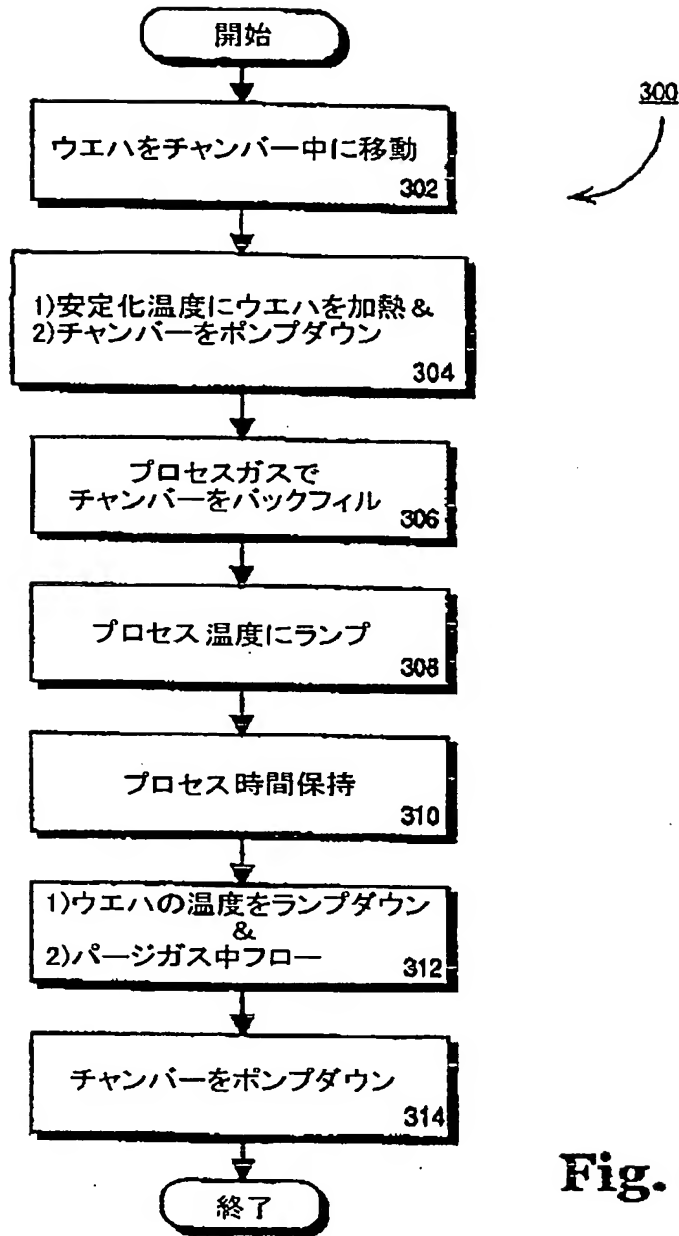


Fig. 5

【図 6】



【図7】

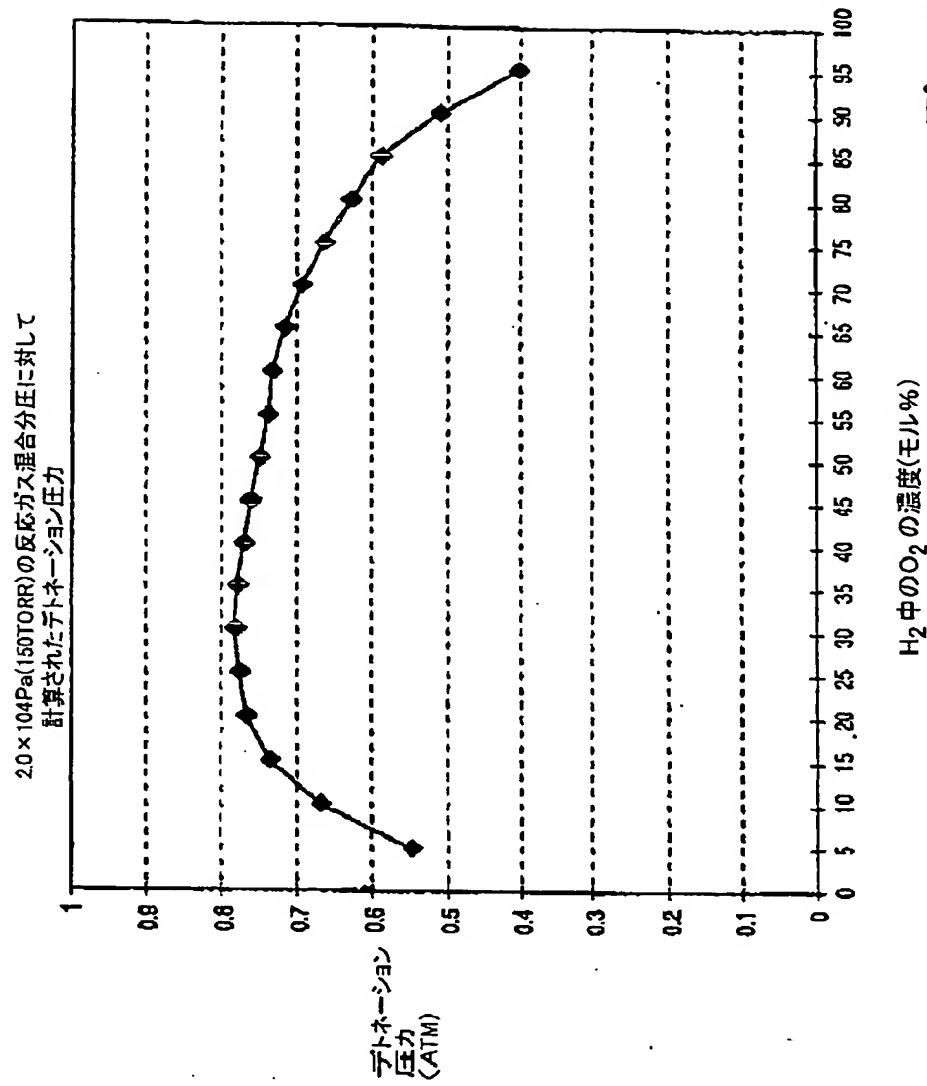


Fig. 7

【図 8 a】

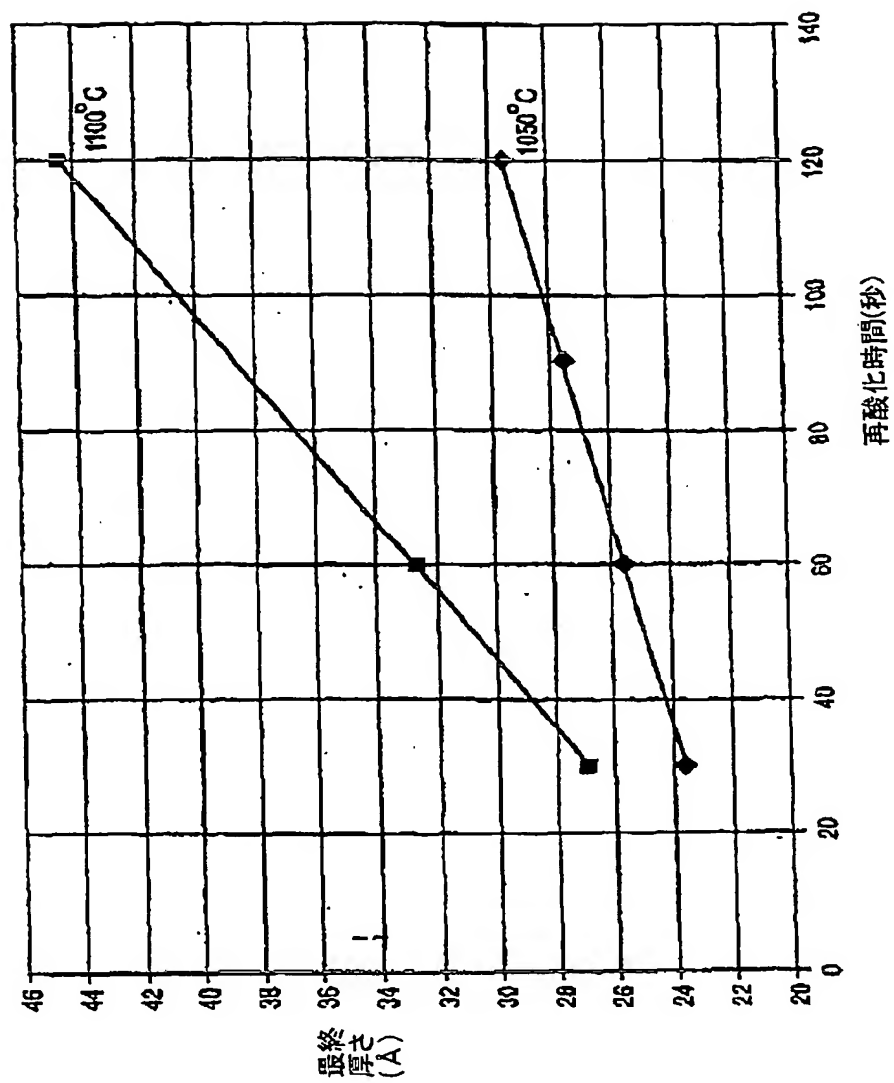


Fig. 8a

【図 8 b】

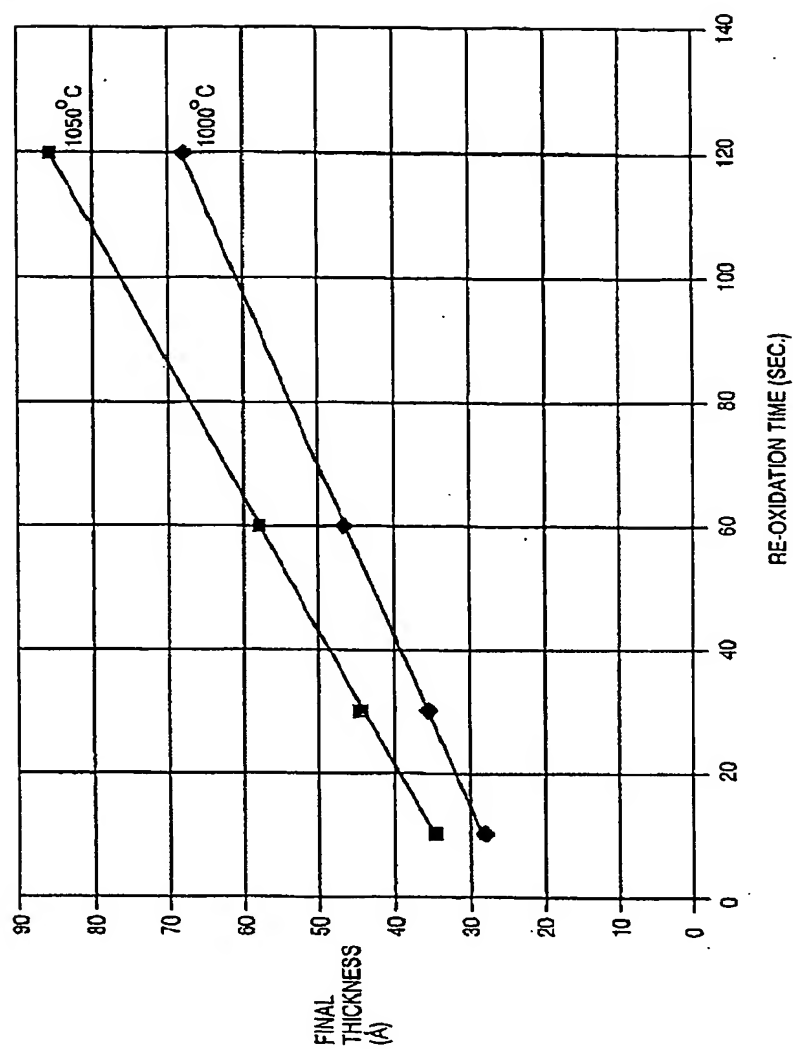


Fig. 8b

【図 9 a】

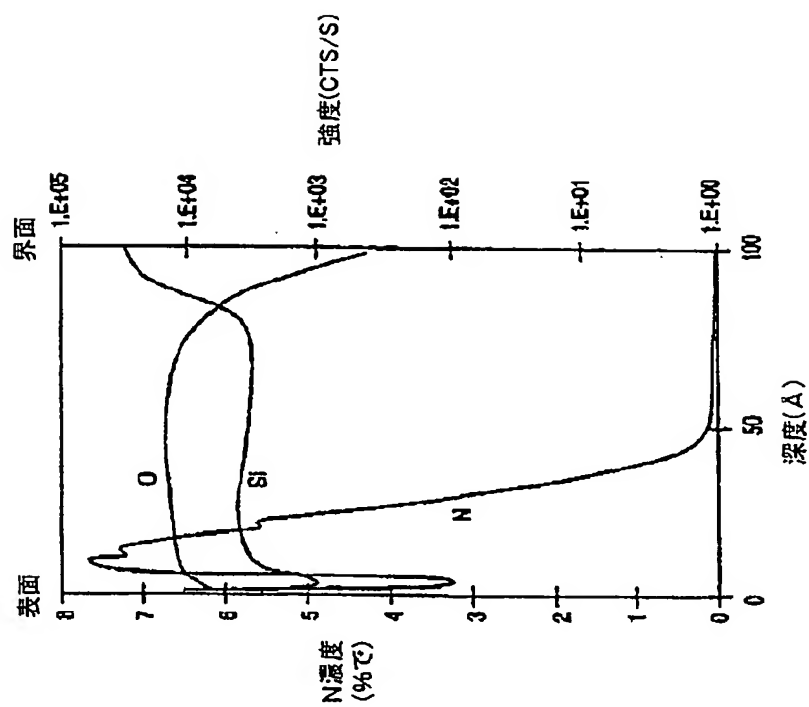


Fig. 9a

【図9b】

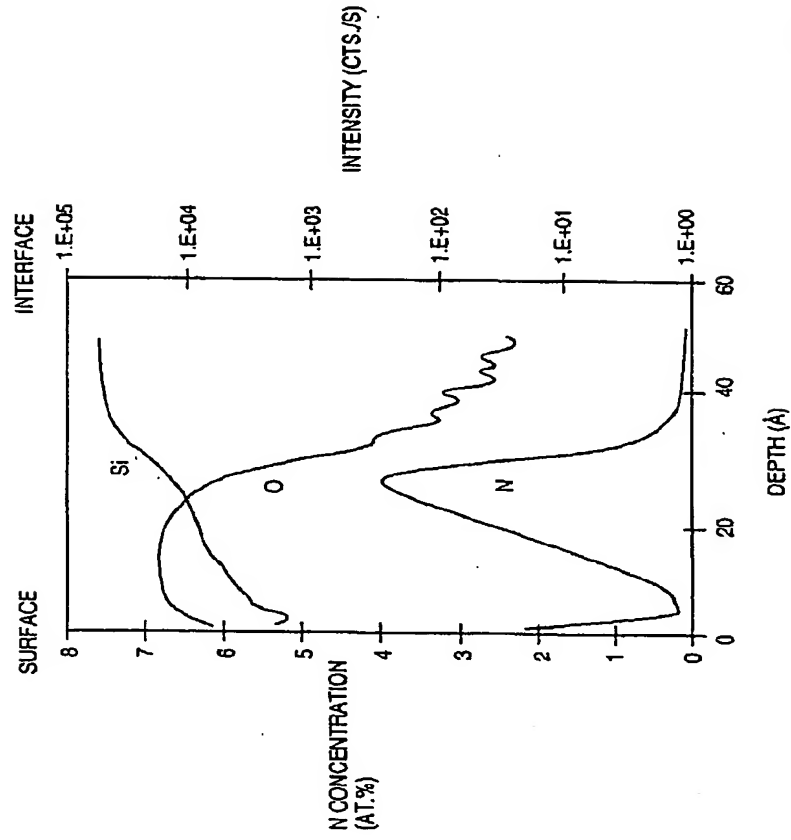


Fig. 9b

【図 9 c】

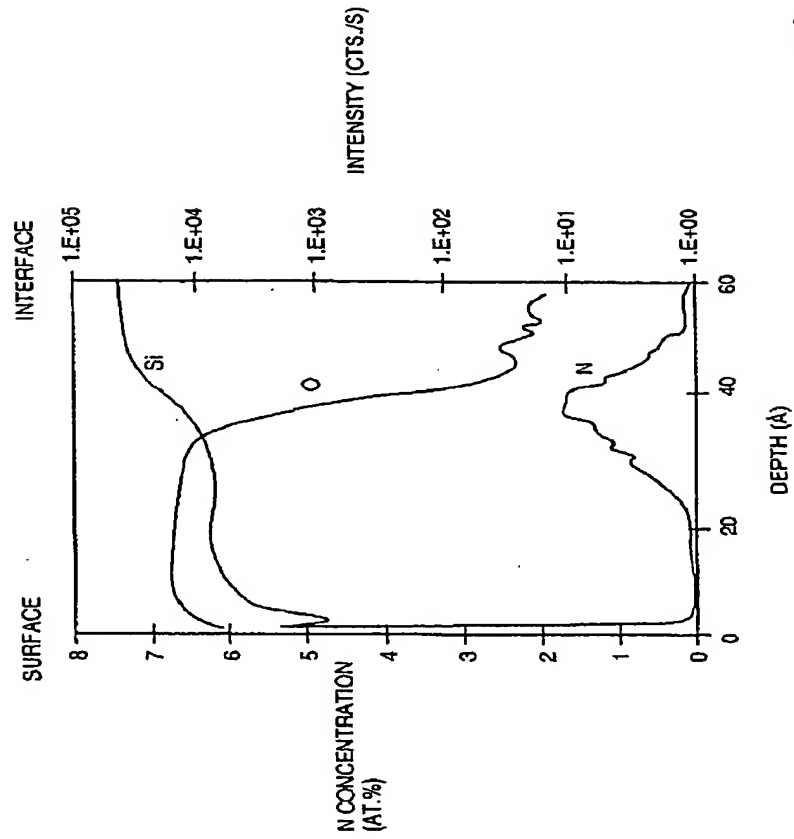


Fig. 9c

【図10】

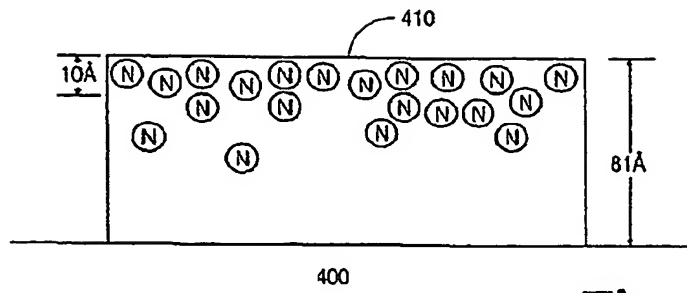


Fig. 10a

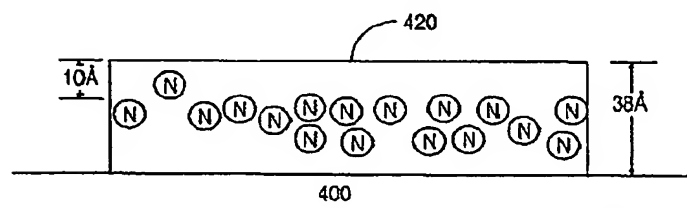


Fig. 10b

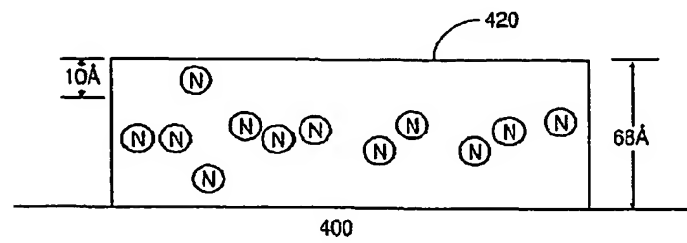


Fig. 10c

【図11】

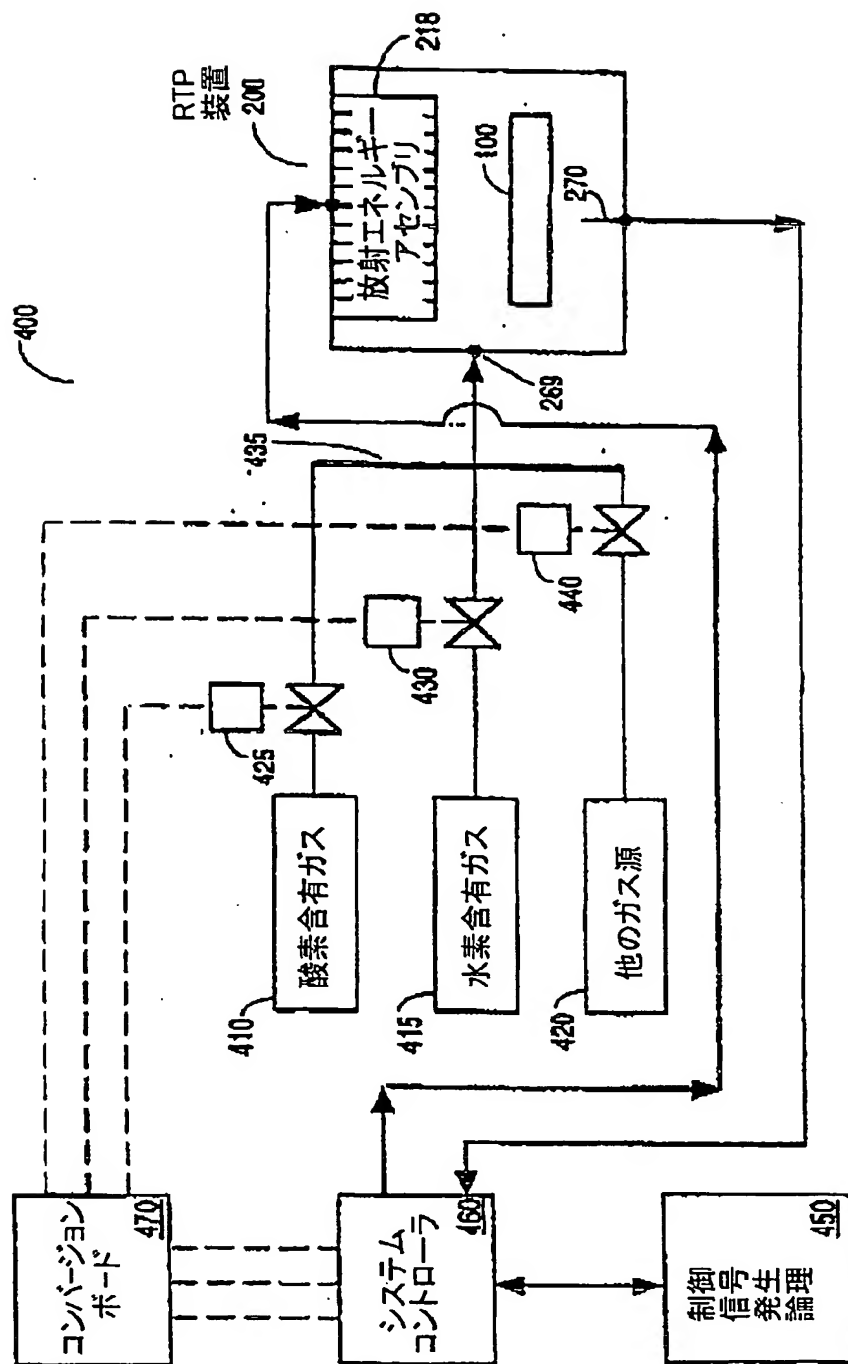


Fig. 11

【図12】

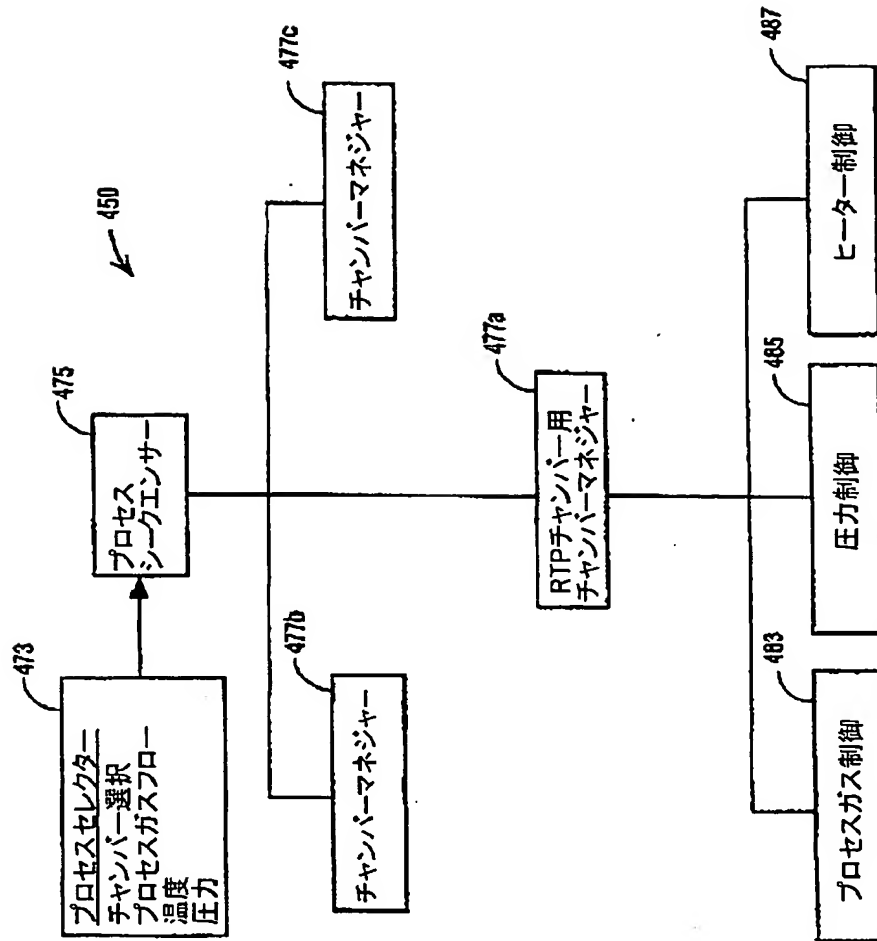


Fig. 12

【図13】

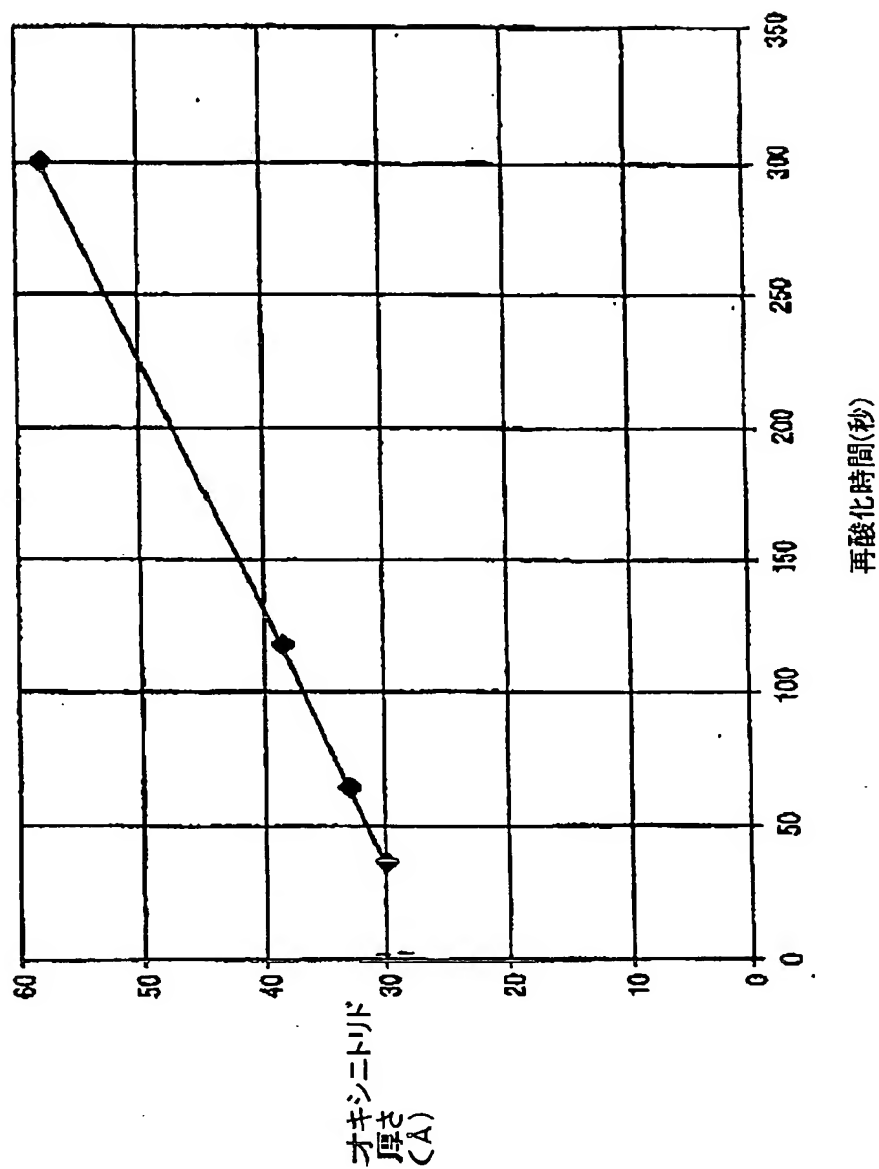


Fig. 13

【図14】

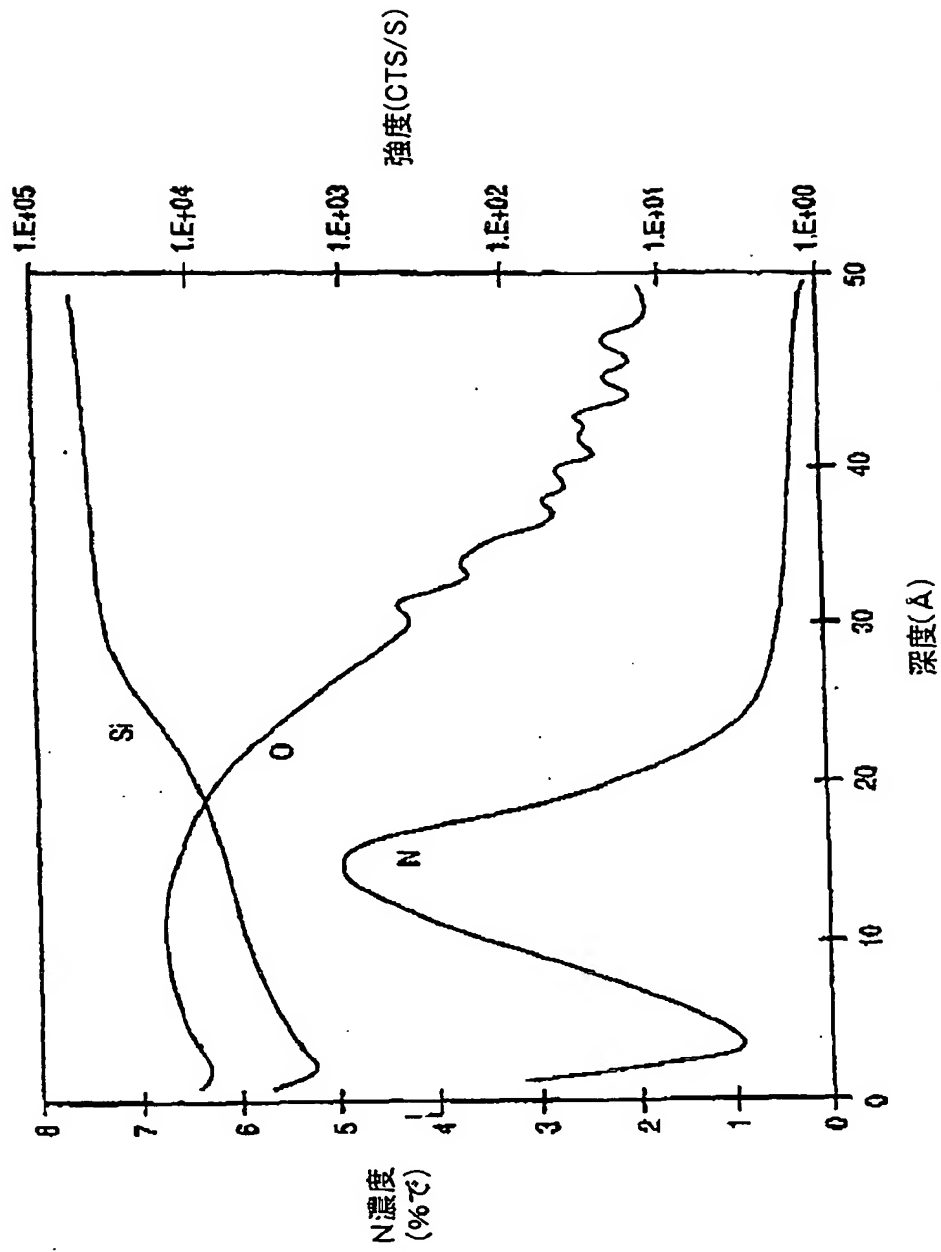


Fig. 14

【図15】

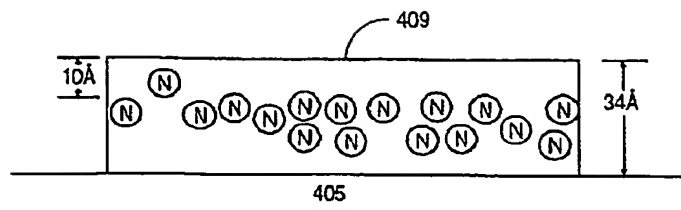


Fig. 15

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 99/24496

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01L21/314		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 488 (E-1277), 9 October 1992 (1992-10-09) & JP 04 179265 A (NEC CORP), 25 June 1992 (1992-06-25) abstract	1-7
A	CHANDORKAR A N ET AL: "DEPENDENCE OF PARTIAL PRESSURE OF H ₂ O ON PYROGENIC GROWTH OF SILICON DIOXIDE" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, US, ELECTROCHEMICAL SOCIETY, MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE, vol. 132, no. 2, 1 February 1985 (1985-02-01), pages 415-417, XP002073678 ISSN: 0013-4651 the whole document	1-5
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu- ments, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
21 February 2000		02/03/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 6816, P.O. Box 1 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Königstein, C

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Patent Application No.

PCT/US 99/24496

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 617 461 A (AT & T CORP) 28 September 1994 (1994-09-28) the whole document	33-42
P, X	EP 0 884 401 A (APPLIED MATERIALS INC) 16 December 1998 (1998-12-16) the whole document	
A	STERNFELD H J ET AL: "H ₂ /O ₂ -DIREKTDAMPFERZEUGUNG: ZUSAMMENWIRKEN MIT DAMPFTURBINEN UND DAMPFNETZEN" VGB KRAFTWERKSTECHNIK, DE, VGB KRAFTWERKSTECHNIK GMBH, ESSEN, vol. 69, no. 7, 1 July 1989 (1989-07-01), pages 640-649, XP000027922 ISSN: 0372-5715 the whole document	
A	LIN B ET AL: "Selective oxidation of Si in the presence of W and WN" RAPID THERMAL AND INTEGRATED PROCESSING VII. SYMPOSIUM, RAPID THERMAL AND INTEGRATED PROCESSING VII. SYMPOSIUM, SAN FRANCISCO, CA, USA, 13-15 APRIL 1998, pages 359-364, XP000879331 1998, Warrendale, PA, USA, Mater. Res. Soc, USA ISBN: 1-55899-431-0 the whole document	

1

Form PCT/ISA210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 99/24496

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 04179265 A	25-06-1992	NONE	
EP 0617461 A	28-09-1994	DE 69405438 D	16-10-1997
		DE 69405438 T	02-04-1998
		JP 6302814 A	28-10-1994
		US 5464783 A	07-11-1995
EP 0884401 A	16-12-1998	JP 11016845 A	22-01-1999

フロントページの続き

(72)発明者 ジン グアンカイ
アメリカ合衆国 カリフォルニア州
94539 フリモント エスバリト アヴェ
ニュー 117

(72)発明者 ロベス デイヴィッド アール
アメリカ合衆国 カリフォルニア州
94087 サニーヴェイル キルデア アヴ
ェニュー 1068

(72)発明者 クップラオ サシーズ
アメリカ合衆国 カリフォルニア州
95051 サンタ クララ #14イー ホー
ムステッド ロード 3131

F ターム(参考) 5F045 AA20 AB32 AB33 AB34 AC11
AC12 AD14 AD15 AD16 AE23
AE25 AF03 BB16 CA05 DC52
DP02 DQ10 EK12 GB05
5F058 BD02 BD04 BD10 BD15 BF55
BF56 BF62 BF63 BF64 BF65
BH03 BJ02